Postverlagsort Dresden

BAND 91 JUNI 1940 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII
1941
LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Metallographischen Institut der Stockholms Högskola, Stockholm (Schweden).

Benedicks, Carl (Stockholm, Schweden), Die Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl (mit 23 Abb.) 217

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.

Dunken, H., H. Klapproth und **K. L. Wolf** (Halle a. S.), Über Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten (mit 4 Abb.) 232

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Manegold, E., K. Solf und **E. Albrecht** (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/10. Kapillarer Gegendruck, Kapillarweite und Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme (Theoretischer Teil) (mit 8 Abb.) 243

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Lamm, Ole (Upsala, Schweden), Messung der Dialyse von Seife in wässeriger Lösung (mit 5 Abb.) 275

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der kgl.-ung. Universität Budapest (Ungarn).

Buzágh, A. v., und **E. Erényi** (Budapest, Ungarn), Über den Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Quarzsuspensionen (mit 8 Abb.) 279

Aus dem Chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Eigenberger, E., und **A. Eigenberger-Bittner** (Prag), Zur Kenntnis der Aluminiumstearate 287

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Cluj (Rumänien).

Spacu, G., und **J. G. Murgulescu** (Cluj, Rumänien), Über die komplexen Kupfer(I)-thiosulfate 294

Aus dem Biochemischen Institut der Reichsuniversität Leiden-Holland (Leiter: Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong).

Bungenberg de Jong, H. G., L. Teunissen-van Zijp und **P. H. Teunissen** (Leiden, Holland), Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. III. a) Sphingomyelin. b) Stellung des Rubidiums und Cäsiums in der Wirkungsreihe der Alkalikationen (mit 3 Abb.) 311

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. A. Thiel).

Thiel, A. (Marburg), Über die Vorstellungen von dem Zustandekommen des osmotischen Druckes 316

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung 319
II. Film- und Fadenforschung 319
III. Kolloidforschung 319
IV. Methoden, Apparate und Analyse 320
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 320
VI. Biochemie und Medizin 321
VII. Technische Kolloidforschung 322

Bücherbesprechungen:

The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse (Handbuch der Kolloidwissenschaft Band VII) 325
Thiel, A.-Marburg, Absolutkolorimetrie . . 326
Droßbach, P., Elektrochemie geschmolzener Salze 326
Jander, W.-Frankfurt a. M., Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse) 327
Koller, S.-Bad Nauheim-Gießen, Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen 327
Hanson, E. A., Some properties of the chlorophyll in relation to its biological function. (Proefschrift, Rijksuniversiteit Leiden) 327
Scott Blair, G. W., Einführung in die technische Fließkunde. Deutsche Ausgabe von H. Kauffmann 328
Micksch, K., Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe 328
Ziegelmayer, W., Die naturwissenschaftlichen Grundlagen des Kochens und der Ernährung. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der Kolloidchemie. 2., verbesserte und vermehrte Auflage 328

Berichtigung 328
Autoren-Register 329
Sach-Register 348

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Wachholtz, F., und A. Franceson, Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.
Hüttig, F., und E. Herrmann, Zur Kenntnis der Vorgänge, welche in einem Kaolin bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden. (Über Reaktionen fester Stoffe; 122. Mitteilung.)
Ecker, H., Das Absorptionsspektrum von reversiblen Polymerisaten aus Chinolinfarbstoffen.
Samec, M., Kolloidchemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Stärkelösungen als Wegweiser organischer Strukturforschung.
Angelescu, E., Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. I. Allgemeine Betrachtungen.
Angelescu, E., u. A. Woinarosky, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. II. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua. IV. Zur Piezometrie der inneren Reibung.
Dahl, O., Ein Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke.
Elöd, E., und G. Schmitt, Über die Quellung von Zellulosehydraten in Gegenwart von Proteinsubstanzen.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. III.
Ekwall, P., Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen, III.
Müller, R., Zur Geschichte der therapeutischen Kolloidchemie, insbesondere des kolloiden Silbers.
Hudemann, S., Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen.
Rebek, M., Nachweis saurer Gruppen in der nativen Zellulose durch Salzbildung m. Kristallviolettbase.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.
Küntzel, A., u. Doehner, Über die Herstellung von Fasern aus Kasein.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

91. Band Juni 1940 Heft 3

Aus dem Metallographischen Institut, Stockholms Högskola, Stockholm (Schweden).

Die Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl.

Von Carl Benedicks (Stockholm, Schweden).

(Eingegangen am 20. April 1940)

Einleitung.

Will man die Probleme des Kornwachstums im Stahl und in anderen Metallen behandeln — Probleme, die bekanntlich eine ungemein praktische Bedeutung haben — so braucht man unbedingt eine Theorie dieser Erscheinungen. Es heißt ja nicht umsonst, daß die Theorie das ist, was für die Praxis am nützlichsten ist.

Wir müssen da zunächst darauf hinweisen, daß eine solche Theorie nun zunächst nicht in allen Teilen streng korrekt zu sein braucht. Das Wesentliche ist, daß eine solche Theorie Gesichtspunkte gibt, die vordem nicht existierten, und daß sie uns bei den notwendigen Arbeiten im Laboratorium eine praktische Unterstützung gewährt sowie eine rationelle Diskussion der erhaltenen Ergebnisse erlaubt.

Was nun das Wachstum von Körnern in Metallen anlangt, so hat man hier bislang im wesentlichen ohne Theorie gearbeitet. Zwar hat man bereits vermutet, daß die Anwesenheit von fein verteiltem Aluminiumoxyd (Al_2O_3) im Eisen das Kornwachstum behindere; indessen scheint diese Hypothese der wissenschaftlichen Begründung zu entbehren und ist sehr angegriffen worden. Es besteht der Eindruck, daß der augenblickliche Stand der Wissenschaft noch keine rationelle Behandlung der in Frage kommenden Probleme zuläßt.

Dem Verfasser ist es nun in Zusammenarbeit mit Helge Löfquist, in Fortsetzung ihrer Arbeiten über nichtmetallische Einschlüsse in Eisen und Stahl[1]), wenigstens teilweise gelungen, eine Theorie auszuarbeiten. Wir haben in eingehender Weise alle bislang veröffentlichten Arbeiten über das Kornwachstum im Eisen und in anderen Metallen sowie eine ganze Reihe zur Verfügung stehender, nicht veröffentlichter Resultate analysiert. Dies hat uns erlaubt, festzustellen, daß man eine gute Erklärung der Probleme finden kann, wenn man hier auf die festen Metalle diejenigen Erkenntnisse anwendet, die beim Studium der Flüssigkeiten gewonnen wurden bzw. der Vorgänge, die an den Grenzflächen zweier Phasen, von denen die eine flüssig ist, auftreten. Ein solches Vorgehen — das an und für sich kritisiert werden könnte — bedeutet jedoch einen durchaus brauchbaren Weg für weiteren Fortschritt. Als Roberts-Austen sowie Osmond und Le Chatelier gegen 1900 behaupteten, daß die Umwandlungen im festen Stahl durch die Kenntnis der Vorgänge bei der Erstarrung von flüssigen Salzlösungen dem Verständnis nähergebracht werden könnten, sind sie auf einen gewissen Widerspruch gestoßen. So hat ein bekannter Professor in Sheffield seinerzeit den Ausspruch getan, daß eine große Anzahl von Metallurgen augenscheinlich eine solche Analogie nur äußerst kühl hinnehmen würden. Trotzdem wissen wir jetzt, daß die Theorie vom Gleichgewicht flüssiger Lösungen beim Studium von Metallegierungen unentbehrlich ist.

Es möge folgendes Beispiel dies erläutern.

Unter den Gefügebestandteilen des Stahles — die sonst durch die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten auf den festen Zustand gut erklärt wurden — befindet sich auch der Troostit; es wurden die verschiedensten Versuche unternommen, seine Natur zu erklären. Nun hat Verfasser[2]) schon vor etwa 30 Jahren festgestellt, daß die Anwendung der derzeitig gewonnenen Erkenntnisse über die flüssigen kolloiden Systeme eine sehr einfache Erklärung der Eigenschaften des Troostites erlaubt. Trotz anfänglicher Widerstände erscheint heute eine solche Auffassung des Troostites — ebenso auch anderer Gefügebestandteile von Legierungen — als feste kolloide Systeme allgemein anerkannt zu sein.

In dem hier vorliegenden Fall handelt es sich in ähnlicher Weise um die Anwendung auf den festen Zustand von erst in letzter Zeit gewonnenen Erkenntnissen über den Zustand von flüssigen Grenzflächen. Es ist zu hoffen, daß die einer sol-

[1]) C. Benedicks und H. Löfquist, Non-Metallic Inclusions in Iron and Steel (London 1930).

[2]) C. Benedicks, Z. physik. Chem. **52**, 733 (1905); Kolloid-Z. **7**, 290 (1910).

chen Behandlung noch anhaftenden Unsicherheiten nicht zu schwerwiegend erscheinen, sondern daß im Gegenteil die hier gemachte „Extrapolation" als ein ganz natürliches Vorgehen angesehen werden wird. Mit Ausnahme einiger Bemerkungen allgemeiner Art ist über diese Untersuchungen noch wenig veröffentlicht worden[3]). In folgendem sollen daher die wesentlichen Grundzüge auseinandergesetzt werden. Die Aufgabe ist indessen nicht ganz einfach: die Kapillarität, auf deren Anwendung es hier ankommt, ist an sich eine ziemlich diffizile Angelegenheit! Erst ist es allerdings notwendig, eine wesentliche Unterscheidung aufzustellen.

Die beiden Arten von Körnern.

Man weiß seit Osmond und Werth (1885), daß die Metalle allgemein aus kristallinischen Körnern, das heißt „elementaren Polyedern" oder „Zellen" zusammengesetzt sind. Jeder besitzt eine verschiedene Kristallorientierung und bildet mit seinen Nachbarn Grenzflächen aus — an denen sich häufig fremde Stoffe anreichern.

Diese Körner sind gut zu erkennen, z. B. in Fig. 1 (Bi, rein, aus Boliden, Schweden), die den

Fig. 1. Bruchfläche von Wismut: außergewöhnlich großes Korn. Vergr. 0,7 mal.

Bruch eines Stückes metallischen Wismuts darstellt.

[3]) C. Benedicks, Jernkontorets Ann. **119**, 1659 (1935); C. Benedicks und H. Löfquist, J. Iron Steel Inst. **134**, 531 (1936: II); C. Benedicks, Hutnik (Katovice) Nr. 6, 235 (polnisch); Svenska Vetenskapsakademiens Årsbok (Stockholm 1937), 327; Blad för Bergshandteringens vänner **1938**, 1. (Diese beiden Aufsätze in schwedisch behandeln den Begriff „Body".) — 18. Congrès de Chim. industr. (Nancy 1938); Chim. et Ind. (Paris 1939).

Es ist nun wichtig, zwischen zwei Kornarten von grundsätzlich verschiedener Natur zu unterscheiden, was eigentümlicherweise bisher anscheinend noch nicht erkannt worden ist.

A. Zufällige („akzidentelle") Körner.

Das Erstarren von geschmolzenem Metall setzt in der Regel an den Kristallisationszentren, die ganz regellos oder zufällig verteilt sind, ein. Seien a, b, c, d, ... solche Zentren, und setzen wir zunächst voraus, daß 1. die Kristallisation in jeder Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit fortschreite und a) daß sie an allen Stellen zu gleicher Zeit beginne. Dann erkennt man leicht, daß das Ergebnis ein System von unregelmäßigen Grenzflächen sein wird, die wir als zufällige Grenzen, die „zufällige Körner" abgrenzen, bezeichnen wollen. In dem in der Fig. 2 dargestellten, zweidimensionalen Fall stellen sie ein System gerader Linien dar, die die geometrischen Orte aller der Punkte, deren Abstand von den dazugehörigen Zentren gleich groß ist, sind.

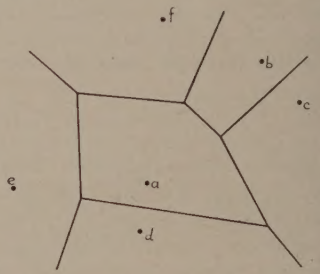


Fig. 2. Zufälliges Korngefüge: Der Primärvorgang hat gleichzeitig in den Punkten a, b, c . . . f eingesetzt. Die Grenzen stellen gerade Linien dar.

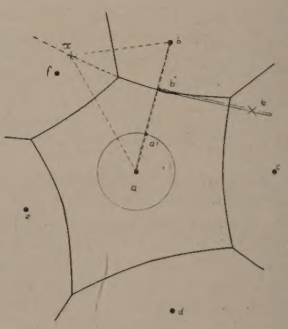


Fig. 3. Zufälliges Korngefüge: Der Vorgang hat in a einen Augenblick früher eingesetzt, als in b, c . . . f. Die Grenzen von a sind hyperbolisch. Konstruktion der Hyperbel.

In dem anderen Fall b), wo die Kristallisation nicht gleichzeitig einsetzt, werden die Grenzen nicht mehr geradlinig sein. Um dies zu erläutern, nehmen wir an, daß die Kristallisation im Zentrum a (Fig. 3) einen Augenblick früher einsetzte als in b, c, ... f, wo sie gleichzeitig beginne. Daraus ergeben sich als Grenzlinien zwischen a und b, a und c usw. Hyperbeln, die die geometrischen Orte sind aller der Punkte (x), deren Abstände ax und bx sich um einen bestimmten Betrag unterscheiden. Anderseits werden nach unseren Voraussetzungen die Grenzen zwischen b und c, c und d usw. gradlinig sein[4]).

In beiden Fällen (Fig. 2 und 3) können die Winkel zwischen den gebildeten Grenzen, ob sie nun gradlinig oder hyperbolisch sind, jeden beliebigen Wert annehmen. Die gesamte Trennungsfläche zwischen den einzelnen Körnern, d. h. Grenzfläche, wird demgemäß bedeutend größer sein, als wenn die Winkel untereinander alle annähernd gleich wären.

2. Es ist aber nicht notwendig, daß sich die Kristallisation nach allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ausbreitet; im Gegenteil ist es bekannt, daß sich die Kristallisation im allgemeinen in Form von Dendriten mit Verästelungen ausbildet. Aus diesem Grunde werden die zufälligen (akzidentellen) Grenzen, seien sie nun gradlinig oder nicht, Unregelmäßigkeiten aufweisen und sich willkürlich gegenseitig ineinanderschlingen. Dies bedeutet, daß die Gesamttrennungsfläche noch viel größer wird, als sie es schon vordem war.

B. Kapillarkörner.

Nehmen wir nun an, daß in einem System mit zufälligem Korngefüge die Trennungsflächen auch noch eine Oberflächenspannung A oder Kapillarität besitzen (die wir in Dyn per Zentimeter messen), dann wird das System bestrebt sein, die gesamte Trennungsfläche S so klein wie möglich zu machen.

In der Tat verlangt die Thermodynamik, daß das Produkt S·A, das die freie Energie darstellt, bestrebt ist, abzunehmen. Wenn die Beweglichkeit des Systems es zuläßt — d. h., wenn sich die Atome genügend frei bewegen können, d. h., die Temperatur ausreichend hoch ist — werden die Grenzflächen Lageveränderungen erleiden: die Unregelmäßigkeiten verschwinden, und ihre gegenseitige Lage wird sich mehr oder weniger verändern, bis die Winkel zwischen ihnen annähernd die gleichen sind. Bemerkt sei hierzu, daß die Grenzflächen in der Theorie der Kapillarität als Minimalflächen (charakterisiert durch eine mittlere Krümmung = 0) bezeichnet werden.

Unter der Einwirkung der Kapillarspannung haben die anfangs gebildeten zufälligen Körner das Bestreben, ihre Form so zu verändern, daß ihre Grenzflächen sich im kapillaren Gleichgewicht befinden — wodurch, kurz, kapillare Körner entstehen, d. h. Körner mit einem Mindestmaß von Grenzfläche (Minimalflächen). (Fig. 4, mit Fig. 2 zu vergleichen).

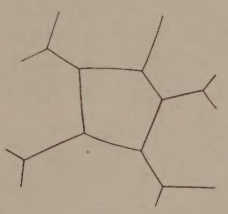


Fig. 4. Kapillarkörner.

Die in den Metallen tatsächlich existierenden Körner haben, wie wir hier gleich hinzufügen wollen, Formen, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen.

C. Nicht-metallographische Beispiele.

Es handelt sich jetzt darum, diese beiden grundlegenden Fälle praktisch zu erläutern, was an Hand von einigen Beispielen aus verschiedenen Gebieten der Natur erfolgen soll.

So zeigen die (im durchgehenden Licht!) schwarzen Linien der Fig. 5 in sehr charakteristischer Weise den einfachsten Fall eines Systems regellos verteilter, zufälliger Körner. Dieses Strukturbeispiel für zufällige Grenzen ist auf folgende, rein synthetische Weise gewonnen.

Eine mit Firnis überzogene photographische Platte — wie sie vor etwa 50 Jahren im Gebrauch waren — wurde in gewöhnliches Wasser getaucht. Der Firnisüberzug besitzt regellos verteilte Stellen, an denen er verhältnismäßig dünn ist und wo das Wasser in die darunterliegende Gelatineschicht eindringen kann und ein Quellen

[4]) Für die graphische Konstruktion der Hyperbel zwischen a und b gibt es z. B. folgende einfache Methode. In a und b werden Nadeln eingestochen. Nehmen wir nun an, daß die von a ausgehende Kristallisation in dem Moment, als sie bei b einsetzt, bis nach a′ gekommen sei, und b′ in der Mitte zwischen a′ und b liegt. Dann befestigen wir in a und b zwei Fäden, die wir in der angedeuteten Weise um einen bei b′ angesetzten Bleistift legen. Wir verschieben nun den Bleistift, wobei wir die beiden Enden des Fadens bei k gespannt halten. Der Bleistift beschreibt dann die gesuchte Hyperbel. (C. Benedicks, Tidskr. elementär Mat., Fysik o. Kemi 7, 211, 1924.)

der Schicht verursacht, das sich um diese Zentren mit gleichbleibender Geschwindigkeit nach allen Richtungen in der Gelatineschicht ausbreitet.

Fig. 5. Akzidentelles Korngefüge – künstlich erzeugt in einer lackierten Gelatineschicht, die durch in irregulär verteilte Zentren eingedrungenes Wasser gequollen ist. 2fach.

Die Grenzen, wo sich die gequollenen Bereiche treffen, zeichnen sich als schwarze Linien ab. Man bemerkt, daß die Zentren — die stellenweise schwach als helle Punkte bemerkbar sind — stets im gleichen Abstand von der Trennungslinie liegen. Dies geht sehr gut aus der Fig. 6 hervor, bei welcher von den Zentren weiße Bruchlinien

Fig. 6. Wie Fig. 5, Zentren hervorgehoben durch weiße Bruchlinien. 2fach.

ausgehen, die durch die Quellung verursacht sind. Die Grenzen sind gradlinig, da die Ausbreitung gleichzeitig eingesetzt hat.

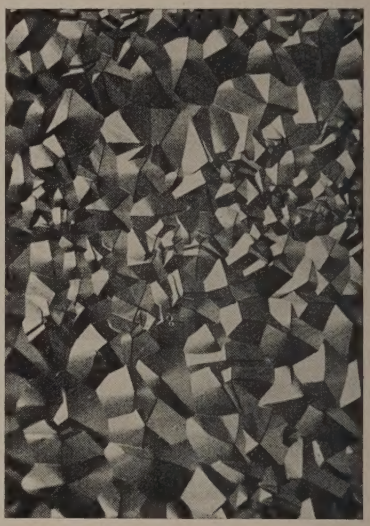


Fig. 7. Wie Fig. 5 und 6, aber in reflektiertem Licht. 2,5fach.

Im reflektierten Licht gibt dieses System einen Anblick (Fig. 7), der sehr ähnlich aussieht wie galvanisiertes Eisen, bloß mit dem Unterschied, daß bei diesem die Regelmäßigkeit nicht so ausgeprägt ist: die Korngrenzen sind hier mehr oder weniger gekrümmt, was daher kommt, daß die Kristallisation (vom Zink) nicht überall gleichzeitig einsetzt.

Wir wollen jetzt eine andere Kornart betrachten, die sehr derjenigen von erstarrten Metallen ähnelt. Man findet oft an Kalksteinen (oder Basalt) eine Flechtenart — genannt Lecanora calcarea (basaltica) — die von bestimmten Stellen ausgeht, und im ganzen zu weißen Kreisen mit einer schwarzen, gewellten Umrandung anwächst (Fig. 8). Während ihres Wachstums treffen sich die einzelnen Gebilde, und es entstehen schwarze Grenzlinien wie sie die Fig. 9 zeigt. Der Anblick ähnelt bemerkenswert dem vom vorhergehenden Beispiel (Fig. 5), mit Ausnahme dessen, daß die Grenzen gewellt sind. (Es handelt sich hier um Basaltgestein von Giants Causeway, Irland). Fig. 10 zeigt einen ähnlichen Fall an Silur-Kalk (Visby, Gotland). Dasselbe Phänomen hat Verfasser auch bei einer Lecanora, auf Eschenborke wachsend, gefunden. Fig. 11 (Ekebo, Upland, Schweden.)

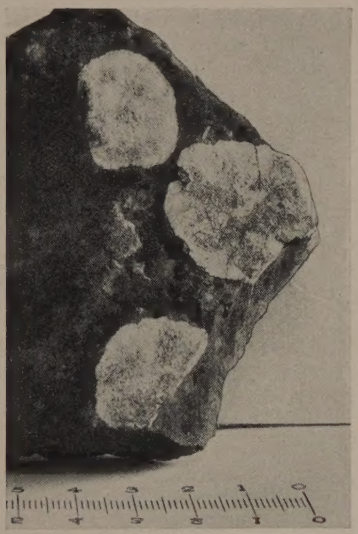


Fig. 8. „Lecanora calcarea". Isolierte Exemplare. Natürliche Größe.

Fig. 10. „Lecanora calcarea", zufälliges Korngefüge. 12fach.

Fig. 9. „Lecanora basaltica". Die Grenzen zwischen den einzelnen Körnern zeigen zufälliges Korngefüge. Natürliche Größe.

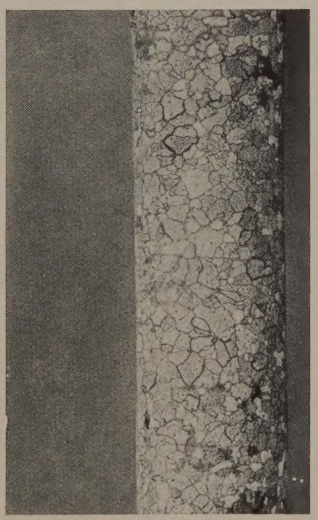


Fig. 11. „Lecanora sp." Auf Eschenborke. Zufälliges Korngefüge. 0,6fach.

Diese Beispiele aus Gebieten, die der Metallographie absolut fremd sind, geben uns eine Vorstellung von den zufälligen Körnern, die durch die Abwesenheit einer Kapillarspannung gekennzeichnet sind.

Als Repräsentanten von kapillaren Körnern, die unter der Einwirkung einer Kapillarspannung ausgebildet werden, läßt sich kaum ein besseres Beispiel finden als das in Fig. 12, die einen Schnitt durch ein Stück Fliedermark dar-

stellt, oder wohl noch besser, durch die einzelnen Zellen im erstarrten Schaum einer Gelatinelösung (Fig. 13).

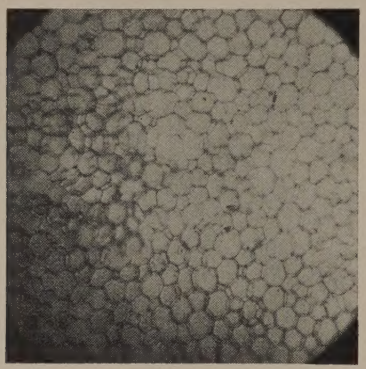


Fig. 12. Dünner Schnitt durch Fliedermark. Kapillarkörner. 65fach.

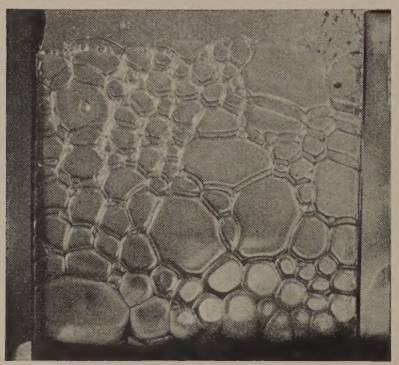


Fig. 13. Schaumblasen. Kapillarkörner. 1fach.

Wir haben nunmehr die beiden Grenzfälle beschrieben, zwischen denen die tatsächlich vorkommenden Körner der Metalle zu finden sind.

Um den Überblick zu erleichtern, geben wir schließlich ein Schema des Ganzen.

I. Zufällige (akzidentelle) Körner. — Die Grenzen weisen einen regellosen Charakter auf; ihre Gesamtoberfläche ist unbestimmt und im allgemeinen groß.

Es lassen sich hier die beiden Fälle unterscheiden:

1. Das Wachstum um regellos verteilte Zentren geht mit einer für alle Richtungen konstanten Geschwindigkeit vor.
   a) Wenn das Anwachsen gleichzeitig einsetzt, werden gradlinige Trennungslinien gebildet.
   b) Wenn das Anwachsen nicht gleichzeitig einsetzt, werden die Grenzlinien hyperbolisch.
2. Das Anwachsen schreitet mit einer in verschiedenen Richtungen verschiedenen Geschwindigkeit fort, d. h. es besitzt einen vektoriellen Charakter.

Die Grenzlinien weisen eine beträchtliche Unregelmäßigkeit auf.

Zu diesem in der Natur sehr verbreiteten Fall gehören schnell erstarrte Metalle, desgleichen Haufen von agglomerierten, kristallinen Bruchstücken (z. B. gepreßtes Wolfram-Pulver).

II. Kapillarkörner. — Die Grenzflächen zeigen grundsätzlich den Charakter der Minimalflächen der Kapillarität; ihre gesamte Oberfläche strebt einem Minimalwert zu.

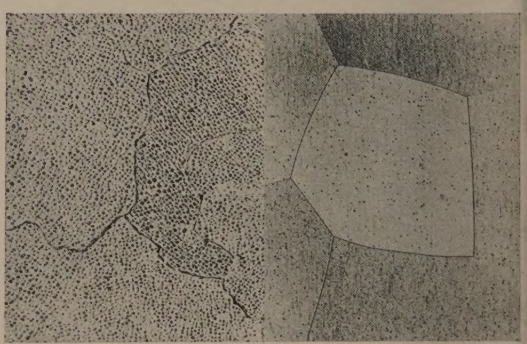
Diesem Grenzfall, der z. B. beim Schaum eintritt, nähern sich Metalle, die genügend stark geglüht worden sind.

D. Beispiele aus der Metallographie.

Wir besprechen zuerst einen sehr charakteristischen Fall aus der Metallographie, aus einer Arbeit von H. Röhrig[5]) (Fig. 14).

Bild a zeigt handelsübliches Aluminium, das geschmolzen und sehr schnell abgekühlt wurde.

Al 99,85 Proz. Fe 0,003 Proz. Si 0,15 Proz.



a b

Rasch erstarrter Guß. Bei 610′ $2^1/_2$ Tage geglüht.

Fig. 14. Aluminium (nach H. Röhrig) a) nach plötzlicher Abkühlung zufälliges Korngefüge; b) nach langem Glühen kapillares Korngefüge. 50fach.

[5]) H. Röhrig, Z. Metallkunde **27**, 175 (1935).

Die Korngrenzen sind unregelmäßig und gewellt. Sie nähern sich beträchtlich dem Fall anfänglicher zufälliger Korngrenzen. Zwar muß man einräumen, daß unmittelbar nach der Erstarrung noch viel stärker ausgeprägte Unregelmäßigkeiten vorhanden waren: trotz der beträchtlichen Abkühlungsgeschwindigkeit müssen die anfänglichen Unregelmäßigkeiten teilweise vergangen sein.

Zum Unterschied zeigt die Fig. b eine Probe desselben Stückes nach längerem Glühen. Man sieht, daß die Korngrenzen nunmehr sehr regelmäßig verlaufen und eine nur schwache Krümmung ohne Sprünge aufweisen. Die Struktur entspricht der, die wir als Körner mit im kapillaren Gleichgewicht befindlichen Grenzen bezeichnet haben.

Man hat vielfach die Frage diskutiert, ob in Metallen ohne Allotropie die Korngrenzen unter dem Einfluß längeren Glühens sich verändern oder nicht. Die hier entwickelten Vorstellungen erlauben diese Frage zu klären. Es wird in der Tat in einem System zufälliger Körner, das bei der Erstarrung entstanden ist, stets das Bestreben vorhanden sein, sich in ein System mit im kapillaren Gleichgewicht befindlichen Korngrenzen umzuwandeln. Dies bedeutet eine Wanderung der Korngrenzen, die nach genügend kräftigem Glühen beobachtet werden kann, ausgenommen den Fall, wo die Abkühlung im Anschluß an die Erstarrung so langsam erfolgte, daß diese Veränderung sich bereits unmittelbar nach der Erstarrung vollzogen hat.

Anderseits hat C. H. Desch[6]) in schöner Weise zeigen können, daß die geometrische Form, welche die Körner eines sehr lange Zeit geglühten Metalles annehmen, auf Grund der Oberflächenspannung der Korngrenzen mit der von Lord Kelvin berechneten zusammenfällt.

III. Schlußfolgerung. — Existenz einer Oberflächenspannung der Metallkörner.

Diese Beobachtungen, die leicht vervielfacht werden könnten, zeigen auf zwingende Weise, daß die Korngrenzen von Metallen sich so verhalten, als ob sie unter der Einwirkung einer Oberflächenspannung stünden.

Wir kommen somit zurück auf eine schon vor längerer Zeit durch Quincke ausgesprochene Vermutung, der der Ansicht war, daß die Korngrenzen in den Metallen eine Oberflächenspannung besitzen, wie dies bei den Schaumwänden der Fall ist. („Alles ist Schaum!") In gleicher Weise hat auch Pierre Curie die Ansicht ausgesprochen, daß die freie Oberfläche von Kristallen der Sitz einer Oberflächenspannung ist.

Darüber, daß in der Grenzfläche zwischen zwei nichtidentischen Flüssigkeiten eine Oberflächenspannung besteht, ist sich jeder im Klaren. Schwieriger erscheint es dagegen, die Möglichkeit einer Oberflächenspannung zwischen zwei quasiidentischen Körnern zu verstehen.

Indessen verlangt die Indentität von zwei Stellen einer festen Substanz, daß alle skalaren und vektoriellen Eigenschaften im Innern der beiden Bereiche gleich sind. Wenn dies nicht der Fall ist, werden die beiden aneinandergrenzenden Bereiche oder Körner eine Grenzfläche haben, in der man dann die Existenz einer Oberflächenspannung zulassen muß. Diese wird dann von der kristallinen Orientierung der Körner abhängig sein; sie wird nur dann gleich Null sein, wenn in beiden Bereichen die Orientierung dieselbe ist. Das bedeutet aber das Verschwinden jeder Grenzfläche überhaupt.

Diese Oberflächenspannung der Korngrenzen bewirkt, wie wir eben gezeigt haben, die Umwandlung der zufälligen Körner in die gleiche Anzahl von kapillaren Körnern. Zugleich bewirkt ihr Einfluß aber, daß die Körner bestrebt sind zu wachsen, wodurch — da die Zahl der Körner abnimmt — das Produkt $S \cdot A$ noch weiter verkleinert wird. Das Anwachsen der Körner ist demzufolge eine weitere Folge der Oberflächenspannung. Sie wird erleichtert durch die thermische Bewegung, d. h. durch eine Erhöhung der Temperatur.

Es sei noch bemerkt, daß die Oberflächenspannung nichts anderes ist als der in der Trennungsfläche vorhandene Resultant der Kohäsionskräfte an beiden Seiten der Trennungsfläche.

Einfluß von Fremdsubstanzen.

Wir sind bis jetzt davon ausgegangen, daß die Abnahme des Produktes $S \cdot A$, die durch die Thermodynamik gefordert wird, nur durch eine Abnahme der Gesamtoberfläche S erfolgt. Dies ist die einzige Möglichkeit bei reinen Metallen, wo für eine gegebene Trennungsfläche die Oberflächenspannung A einen konstanten Wert besitzen muß.

Anderseits kann, wenn das Metall eine Fremdsubstanz in Lösung enthält, das Produkt $S \cdot A$ auch durch eine Abnahme der Oberflächenspannung A verringert werden.

In der Tat weiß man, daß eine in Lösung befindliche Substanz A sehr beträchtlich herab-

[6]) C. H. Desch, J. Inst. Metals **22**, 241 (1919).

drücken kann, indem sie sich in der Grenzfläche anreichert. Solche Substanzen, die die Oberflächenspannung stark herabdrücken, werden als kapillar-aktiv bezeichnet.

Anderseits gibt es auch Stoffe, die eine geringe Erhöhung der Oberflächenspannung hervorrufen und die infolgedessen in der Oberfläche eine geringe Konzentration annehmen. Diese — die kapillar-inaktiven Substanzen — haben nur eine sehr geringe Wirkung und haben hier nur wenig Interesse.

Als Beispiel einer kapillar-aktiven Substanz möge hier die Iso-Buttersäure angeführt werden, von der 0,08 Mol pro Liter genügen, um die Oberflächenspannung des Wassers von 72,0 auf 60,7 dyn/cm herabzumindern; oder auch das Saponin, dessen Wirkung um ein kleines geringer ist.

Was die flüssigen Metalle anbetrifft, weiß man, daß Blei eine beträchtliche Aktivität auf die Oberflächenspannung von Zinn besitzt; anderseits hat das Zinn nur einen sehr kleinen Einfluß auf die von Blei.

Eine andere, bisher wenig beachtete Wirkung von Fremdsubstanzen in solch einer Anreicherung in einer Grenzfläche besteht darin, daß sie der Oberfläche eine gewisse Stabilität verleiht (zum mindesten für eine gewisse Zeit). Dank einer derartigen Stabilisation der Oberfläche können zwei Teile einer Flüssigkeit am Zusammenfließen gehindert werden.

Als Beispiel hierfür möge folgende leicht anzustellende Beobachtung herangezogen werden (Fig. 15). a stellt eine ausgedehnte Flüssigkeitsoberfläche von Alkohol dar, auf der sich ein

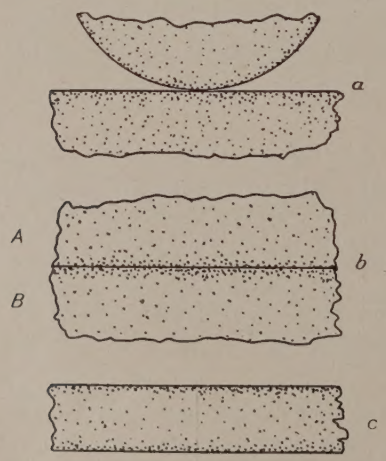


Fig. 15. Schema zur Illustration der Adsorption einer stark kapillaraktiven Substanz an Grenzflächen, die dort eine Stabilisierung bewirkt.

Tropfen derselben Flüssigkeit befindet. Das Bedeutsame ist hier die Tatsache, daß der Tropfen, selbst nach einer ziemlich heftigen Erschütterung, noch lange Zeit auf der waagerechten Oberfläche schwimmen kann, ohne mit ihr zusammenzufließen.

Diese Erscheinung beruht zweifellos auf der Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft an der freien Oberfläche des Alkohols. Man kann sagen, daß die Gegenwart einer sehr kleinen Menge einer Fremdsubstanz die Kohäsion der Flüssigkeit, die sich zu beiden Seiten befindet, beträchtlich herabmindert. Augenscheinlich ist, daß die „mechanische Stabilität" der Flüssigkeits-Oberfläche heraufgesetzt wird. Dies tritt ebenfalls ein, wenn die Kontaktfläche weiter ausgedehnt ist, wie in Fig. 15b angedeutet.

Auch in dem Fall einer freien flüssigen Oberfläche wirkt die Anwesenheit einer Substanz mit großer Kapillaraktivität durch ihre Anreicherung in der Oberfläche notwendigerweise stabilisierend.

Aus diesem Grunde kann eine Flüssigkeitslamelle, Fig. 15c, eine beträchtliche Stabilität erlangen.

Vorstehender Versuch wurde auch mit destilliertem Wasser wiederholt, dem ein wenig Saponin zugesetzt war — das sich, wie oben angeführt, stark in der Wasseroberfläche anreichert. Man findet in gleicher Weise, daß ein Zusammenfließen sehr schwierig erfolgt. Anderseits weiß man, daß Zusatz von Saponin zu Wasser einen sehr beständigen Schaum gibt.

Infolgedessen wird man sagen dürfen, daß 1. die augenscheinliche Beständigkeit einer Grenzfläche zwischen zwei Teilen ein und derselben Flüssigkeit und 2. die Stabilität einer Flüssigkeitslamelle durch die gleichen Faktoren bestimmt wird.

Die Stabilität von Flüssigkeitslamellen ist das Objekt einer großen Anzahl von Untersuchungen gewesen[7]). Man weiß, daß reine Flüssigkeiten keinen Schaum bilden.

Ein stabiler Schaum kann nur entstehen, 1. in Lösungen von Substanzen, die 2. sich in der Oberfläche anreichern (positive Adsorption), und 3. insbesondere wenn diese Substanzen zähe oder feste Oberflächenhäutchen bilden können.

Hier möge noch bemerkt werden, daß schon die ersten kleinen Zusätze einer sehr starken

[7]) Vgl. z. B. A. Lottermoser, Disperse Gebilde. Handwörterbuch der Naturwissenschaften Bd. 2 (Jena 1912), 1038.

Adsorption unterliegen, während weitere Zusätze nur sehr schwache weitere Erhöhung der in der Oberfläche adsorbierten Menge mit sich bringen. Daher können sehr geringe Mengen zur Bildung eines stabilen Schaumes ausreichen. (Für einen Quadratzentimeter genügt eine Menge von $3 \cdot 10^{-7}$ g Pepton.)

Was die Anwendung dieser Tatsachen auf die Metalle anbetrifft, so können sie direkt auf flüssige Metalle übertragen werden, was andererseits auch eine ganze Anzahl von Untersuchungen beweist[8]).

Bei festen Metallen liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Hier haben die Kohäsionskräfte einen schon erwähnten vektoriellen Charakter, was den Fall vom theoretischen Gesichtspunkt aus kompliziert. Indessen erscheint, wie bereits hervorgehoben, die Existenz einer Oberflächenspannung in den Korngrenzen notwendig anzunehmen.

Aus diesem Grunde möge es erlaubt sein, unsere Kenntnisse von den flüssigen Oberflächen ganz oder teilweise auf den festen Zustand anzuwenden. Ich will hier nicht behaupten, diese Analogie bewiesen zu haben: sie wird vielmehr durch die augenscheinliche Exaktheit ihrer Schlußfolgerungen gerechtfertigt.

Verhältnisse in den Korngrenzen eines Metalles.

a) Axiom von der Wanderung der Grenzflächen. — Zu allererst soll hier folgender Satz ausgesprochen werden, der für die folgende Darstellung unerläßlich ist:

Die Wanderung einer Grenzfläche wird bestimmt durch den augenblicklichen Zustand in der Grenzfläche selbst.

Sie ist demgemäß nicht abhängig von dem Zustand im Innern der Körner, ausgenommen dann, wenn dieser Zustand den in der Grenzfläche in Mitleidenschaft zieht. (Hier soll unter Grenzfläche nicht nur die geometrische Grenze zweier Körner verstanden sein, sondern auch die allernächste Umgebung auf beiden Seiten.)

Die erste Schlußfolgerung, die wir hier ziehen können, ist folgende: In einem chemisch reinen Metall haben die Grenzflächen eine besonders geringe Stabilität.

Diese steht in vollkommenem Einklang mit der Erfahrung, die seit langer Zeit gezeigt hat, daß je reiner ein Metall ist, um so leichter ein großes Korn gebildet wird.

In dem Falle, daß ein Metall auch nach längerem Glühen eine feinkörnige Struktur beibehält, liegt dies also keineswegs an einer besonders großen Reinheit, sondern im Gegenteil, man kann daraus auf die Gegenwart einer aktiven Fremdsubstanz schließen.

b) Die beiden Arten der Kapillarwirkung. — Wir können noch die Fremdsubstanzen in zwei Klassen unterteilen:

1. Substanzen, die die Oberflächenspannung mehr oder weniger stark erniedrigen und die sich daher in den Grenzflächen anreichern. Wir wollen sie als horophile Stoffe bezeichnen.

2. Substanzen, die die Oberflächenspannung schwach erhöhen und die dementsprechend etwas aus der Grenzfläche abwandern. Diese, die hier weniger von Interesse sind, sollen horophobe Stoffe genannt werden.

Der Einfluß der horophilen Substanzen besteht nun darin, eine mehr oder weniger große Stabilität des Korngefüges zu verursachen.

Diese Stabilisation muß von den folgenden 3 Faktoren abhängen:

1. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung A verringert an und für sich die Neigung zum Kornwachstum, das in erster Linie von der Größe des Produktes $S \cdot A$ abhängt.

2. Der Konzentrationsüberschuß einer horophilen Substanz in der Grenzfläche (vgl. Fig. 16b)

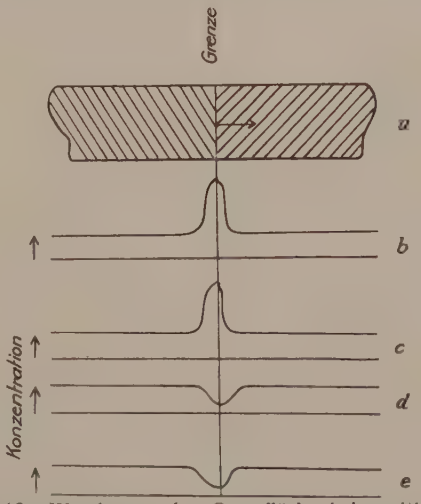


Fig. 16. Wanderung der Grenzfläche bei positiver (oben) und negativer (unten) Adsorption (schematisch).

[8]) Vgl. R. Stevenson Bradley, J. physic. Chem. **38**, 231 (1934); A. I. Krynitsky, Metals and Alloys **4**, 79 (1933); F. Sauerwald und B. Schmidt, Z. anorg. Chem. **213**, 310 (1933); einige Beispiele finden sich auch bei E. K. Rideal, An Introduction to Surface Chemistry (Cambridge 1930), 24, 38, 42.

muß, wenn Gleichgewicht erreicht werden soll, der Wanderung der Grenzfläche folgen. Dieses bedeutet notwendigerweise einen Transport von Materie, der einen Reibungswiderstand mit sich bringt. (Vgl. z. B. den Einfluß von Ebbe und Flut auf die Erdrotation!)

3. Die Wanderung der Grenzfläche wird noch mehr erschwert durch die Tatsache, daß der Konzentrationsgradient der horophilen Substanz vor der Grenzfläche steiler verläuft als hinter derselben (vgl. Fig. 16c). Dies bedeutet, daß die Kohäsionskräfte vor der Grenzfläche größer sind als hinter ihr, und dies bringt wiederum einen erhöhten Widerstand bei der Bewegung der Atome von einem Korn zum anderen mit sich. Der Fall entspricht dem „Prinzip von Marangoni", das bei der Erklärung der beruhigenden Wirkung von Öl auf Meereswellen eine wichtige Rolle spielt.

Da alle diese drei Faktoren im gleichen Sinne wirken, wird man als sehr plausibel annehmen dürfen, daß die Gegenwart einer horophilen Substanz einer Wanderung der Korngrenzen entgegenwirken wird.

Was nun die horophoben Substanzen anbetrifft, werden sie einerseits das Kornwachstum begünstigen, da sie ja die Oberflächenspannung heraufsetzen. Anderseits bedingt ihr Konzentrationsminimum in der Grenzfläche (vgl. Fig. 16d) wie im vorhergehenden Fall einen erhöhten Reibungswiderstand, der sich aber nur sehr schwach bemerkbar machen wird, da ja die Konzentrationserniedrigung auch nur sehr gering ist; der Einfluß des „Prinzipes von Marangoni" (vgl. Fig. 16e) kann hier vernachlässigt werden.

Hieraus folgt, daß der resultierende Einfluß der horophoben Substanzen nur schwer vorauszusagen ist; er wird aber nur klein sein.

c) Der wahrscheinliche Einfluß von gewissen „harten" Schichten in den Korngrenzen. — Man kann schließlich eine besonders große Stabilisierung des Korngefüges erwarten, wenn horophile Substanzen vorliegen, die nicht nur die Oberflächenspannung herabsetzen, sondern die, in Analogie zu den Schaumbildnern, zähe oder feste Schichten in den Korngrenzen bilden. Mit anderen Worten, man kann auf eine besonders hohe Stabilisierung durch solche Stoffe schließen, die sich an und für sich durch eine besonders große Härte oder Feuerfestigkeit auszeichnen.

Sollte diese Schlußfolgerung richtig sein, so kann man annähernd voraussagen, bei welchen Substanzen eine besonders starke Stabilisation zu erwarten ist.

Eine große Härte (Feuerfestigkeit) besitzen: gewisse Karbide, Oxyde und ganz besonders Nitride, wie z. B. die von Chrom, Aluminium und noch mehr die von Vanadin, Titan und Zirkon.

d) Erörterung einiger Elemente. — Schon ein Zusatz von Aluminium — das zu einem ganz anderen Zweck, nämlich zur Bindung des Sauerstoffes zugesetzt wird — könnte durch Bildung von Aluminiumoxyd in den Korngrenzen eine Stabilisierung hervorrufen. Indessen ist die Löslichkeit des Al-Oxydes so gering, daß eine ausreichende Konzentration in der Grenzfläche wenig wahrscheinlich erscheint. Da aber das Al eine große Affinität zum Stickstoff — unter Bildung des außergewöhnlich harten Al-Nitrides AlN — besitzt, erscheint dagegen hier die Möglichkeit für eine sehr ausgeprägte Wirksamkeit zu bestehen, um so mehr, als die Löslichkeit von Stickstoff im Gamma-Eisen eine beträchtliche ist.

H. Löfquist und Verfasser sind zu der Ansicht gekommen, daß unter den kornstabilisierenden Elementen dem Al und N die größte Bedeutung in der Eisen-Metallurgie zukommt. Wir haben festgestellt, daß in Gegenwart von Al ein erhöhter N-Gehalt einen Stahl ergibt, der eine dauerhafte, feinkörnige und stabile Struktur besitzt. Dies ergibt eine Erklärung der Tatsache, daß der schwedische Bessemerstahl dem schwedischen Martinstahl darin überlegen ist, daß seine Struktur weniger empfindlich gegen Überhitzung ist. Der Bessemerstahl enthält tatsächlich mehr Stickstoff als der Martinstahl.

Dieser vorherrschende Einfluß des Aluminiumnitrides — zuerst von H. Löfquist[9]) hervorgehoben —, hat neuerdings eine bemerkenswerte Bestätigung erhalten. E. Houdremont und H. Schrader[10]) haben festgestellt, daß die Gegenwart von Aluminium allein das Kornwachstum nicht nennenswert behindert. Dagegen ist, wie sehr detaillierte Untersuchungen festgestellt haben, die Anwesenheit von Stickstoff neben Al notwendig, d. h., daß hiernach das Al-Nitrid diejenige Substanz ist, die das Kornwachstum hindert.

Diese Feststellung ist um so bemerkenswerter, als die genannten Autoren annehmen, daß die Wirkung des Al-Nitrids darin besteht, daß beim Unterschreiten des Umwandlungspunktes durch

[9]) H. Löfquist, Jernkontorets Ann. **119**, 169 (1935).

[10]) E. Houdrement und H. Schrader, Techn. Mitt. Krupp Forschungsber. **1938**, Nr. 8, 139.

Keimwirkung eine sehr feine Struktur hervorgerufen werde. Es sei hier bemerkt, daß man unterscheiden muß zwischen 1. der Erzeugung eines feinen Gefüges, die im Umwandlungspunkt vor sich geht, und 2. der Beständigkeit des feinen Gefüges bei erhöhter Temperatur. Die Keimwirkung kann nur im ersteren Fall von Bedeutung sein, dagegen nicht im zweiten. Die hier entwickelte Theorie behandelt nur die Beständigkeit der Struktur.

Ganz neuerdings ist eine zweite direkte Bestätigung hinzugekommen. R. Morgan, S. Steckler u. E. B. Schwartz[11]) haben Transformatoreisen mit 3,6 Proz. Si, mit Cl oder J zersetzt, und in den Korngrenzen vorhandene, geringe Mengen von Fremdsubstanzen nach der Röntgeninterferenz-Methode untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß sowohl im ungeglühten wie im geglühtem Material Aluminiumnitrid AlN vorhanden war — was als besonders unerwartet betrachtet wurde, da das Nitrid bei der Behandlung hätte zersetzt werden sollen. Ebenfalls war Titan-(karbo)nitrid vorhanden — das ja ebenfalls nach dem Obigen erwartet werden konnte.

Fig. 17. Bruchproben von 2 Chromstählen (nach Franks). Oben mit 0,05 Proz. Stickstoff, unten 0,22 Proz. Stickstoffgehalt. Die Proben auf der rechten Seite wurden nach langer Glühdauer bei 1100° erhalten. Der Überschuß von Stickstoff hat eine sehr starke Stabilisierung des Korngefüges zur Folge — die sich durch eine sehr feinkörnige Struktur mit großer Festigkeit zu erkennen gibt. 1fach.

Der Einfluß des Stickstoffes geht in ausgezeichneter Weise durch einige Beobachtungen von Francks[12]) hervor. Die Fig. 17 zeigt den Unterschied zweier Stähle mit 25 Proz. Cr und 0,15 Proz. C, von denen der erste 0,05 Proz. N und der zweite 0,22 Proz. N enthält. Die Figur gibt die Ansicht von Bruchflächen nach Belastung durch Zug wieder: die Ausgangsquerschnitte waren in beiden Fällen gleich. Die Probestücke auf der rechten Seite sind 7 Tage bei 1100° geglüht worden.

Die beiden oberen Bruchflächen davon gehören zum Stahl 1 mit 0,05 Proz. N. Die Struktur ist sehr grobkörnig und die Festigkeit nur gering, was aus der geringen Kontraktion hervorgeht.

Die beiden unteren Bruchflächen (rechts) des Stahles 2 (0,22 Proz. N) zeigen hingegen eine ziemlich feinkörnige Struktur, die eine große Festigkeit mit beträchtlicher Kontraktion ergibt.

Dieser Einfluß des Stickstoffes ist von großer Wichtigkeit; man benutzt ihn in der Technik zur Erzeugung von sehr warmbeständigen Stählen.

Die Fig. 18 gibt ein Beispiel, nach Bestimmungen von A. Lundgren[13]), der von R. Arpi[14]) einge-

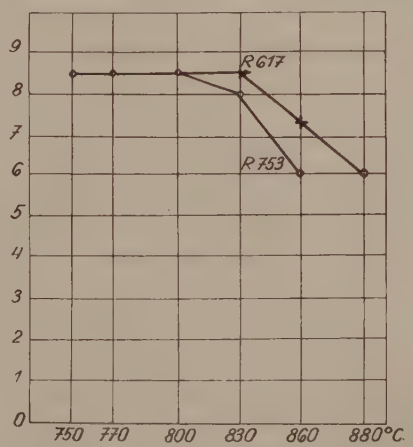


Fig. 18. Beobachtungen über Feinkörnigkeit (Ordinate) nach Behandlung bei verschiedenen Temperaturen (Bestimmungen nach A. Lundgreen).

[11]) R. Morgan, S. Steckler und E. B. Schwartz, J. of the Franklin Institute **229**, 191 (1940).

[12]) R. Franks, Trans. Amer. Soc. Metals **23**, 968 (1935).

[13]) A. Lundgren, Jernkontorels Ann. **119**, 54 (1935).

[14]) R. Arpi, Jernkontorels Ann. **115**, 75 (1931); Metallurgia **1935**, März, 123.

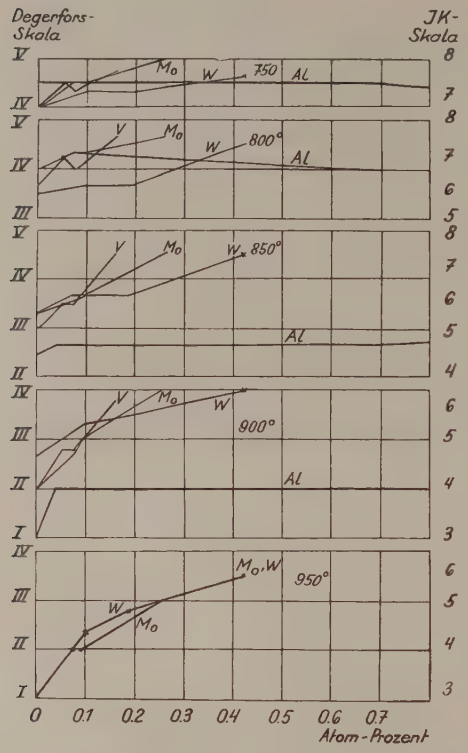


Fig. 19. Beobachtungen, den Einfluß von W, Mo, V betreffend. Ordinaten: Feinheit des Bruches. Bestimmungen nach B. D. Enlund.

führten und in Schweden, USA. usw. viel angewandten Bestimmungsmethode. Als Abszisse des Diagrammes sind die (während 10 Minuten) bei jeder Probe angewendeten Temperaturen aufgetragen und als Ordinaten die Anzahl der Schwedengrade, die ein Maß der Feinkörnigkeit ergibt. Man sieht, daß der Stahl R 617, mit 0,05 Proz. Chrom, oberhalb 800 eine größere Kornstabilität besitzt als der Stahl R 753, mit 0,01 Proz. Chrom. (Der Unterschied kann aber auch auf verschiedene Gehalte der anderen Elemente beruhen.)

Wir geben noch ein Beispiel nach B. D. Enlund. Nach steigender Affinität für den Stickstoff geordnet, erhält man bekanntlich die Reihe: W, Mo, V. Die Fig. 19 zeigt nun, daß die stabilisierende Wirkung dieser Elemente in derselben Reihenfolge verläuft.

Ähnliche Untersuchungen haben zu dem sehr bemerkenswerten Resultat geführt, daß der Gehalt an Phosphor einen die Stabilität der Grenzflächen merklich herabsetzenden Einfluß ausüben kann, während alle anderen Experimentatoren bisher keinen Einfluß des Phosphors auf das Kornwachstum gefunden haben.

Wie die Fig. 20 jedoch zeigt, hat er einen sehr ausgesprochenen Einfluß. Um diesen Einfluß erkennen zu können, ist es indessen notwendig, Stähle mit annähernd der gleichen Kornstabilisierung zu vergleichen.

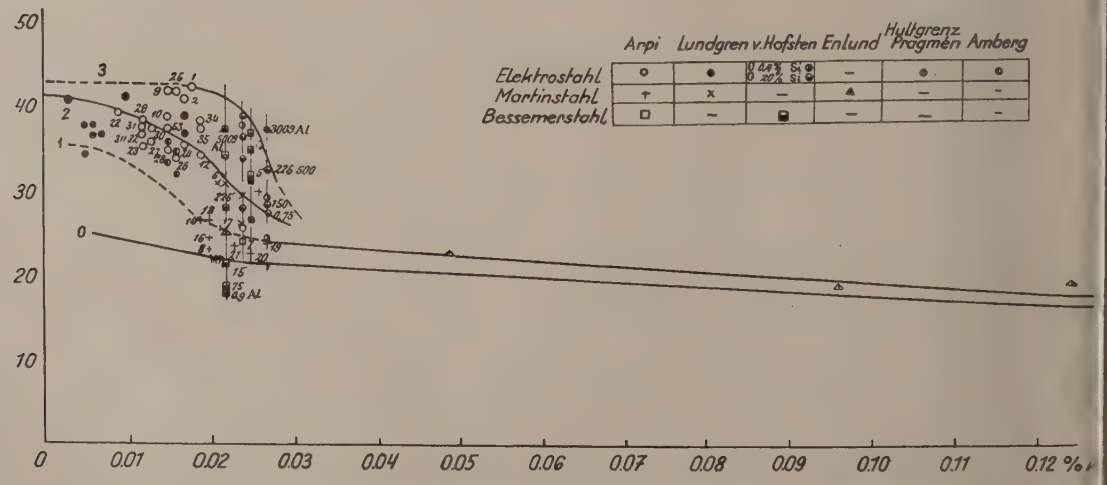


Fig. 20. Einfluß des Phosphors auf die Feinheit des Kornes bei wachsender Kornstabilisierung (0, 1, 2, 3).

Die Fig. 20 enthält tatsächlich 4 Kurven, von denen 0 als Grenzfall einem außerordentlich reinen Stahl ohne merkbare Kornstabilisierung entspricht. Kurven 1, 2 und 3 entsprechen Stählen mit steigender Korngrenzstabilisation, hervorgerufen durch wachsenden Al-Zusatz. Die zahlreichen Beobachtungen — bei denen der Einfluß des Al nicht explizit hervorgeht — gruppieren sich einigermaßen gut um die gezeichneten, mittleren Kurven.

Nur wenn die Stabilisierung — z. B. durch Al-Zusatz — genügend groß ist, hat der Phosphor — ausgenommen bei sehr hohen Temperaturen oder sehr großen Zusätzen — keinerlei Einfluß.

Wir haben eine Reihe von Legierungszusätzen zum Stahl berücksichtigt und die folgende Reihenfolge (nach abnehmender Stabilisierung geordnet) gefunden:

N, Al, V, Mo, W.

Kohlenstoff und noch mehr — wie schon gezeigt — Phosphor übt eine gegenteilige Wirkung aus. Der Einfluß des Sauerstoffes ist schwer zu präzisieren.

e) Bedeutung des „Quantum satis". — Die hier entwickelten Vorstellungen könnten zum Gedanken führen, daß man, um einen hitzeunempfindlichen Stahl zu erzeugen, einen recht beträchtlichen Zusatz eines stabilisierenden Stoffes wie Al machen muß. Dazu ist zunächst zu bemerken, daß die Stabilisation nicht linear mit dem Gehalt zunimmt. Für Aluminium wird die größte Wirkung bei einem Gehalt von etwa 0,04 Proz. Al erzielt. Infolgedessen müssen noch größere Zusätze unbedingt vermieden werden.

Dies ist aber nicht alles: es muß noch auf folgende wichtige Tatsache hingewiesen werden:

Der anfänglich betrachtete Einfluß von zugesetzten Mengen horophiler Substanz bestand darin, daß die Kohäsion zu beiden Seiten der Korngrenze herabgesetzt wird, wodurch das Kornwachstum erschwert wird.

Wenn nun die zugesetzte Menge erhöht wird, tritt eine zunehmende Verringerung der Kohäsion zwischen den einzelnen Körnern ein, bis schließlich das Metall brüchig wird. Das Metall wird zwar unempfindlich gegenüber erhöhten Temperaturen, aber es verliert seine Festigkeit.

Dieser wichtige Umstand führt uns vor Augen, daß das Problem eines hitzebeständigen Stahles ein vorsichtiges Abwägen verlangt. Die Menge des zugesetzten Stabilisators muß so niedrig als möglich gehalten werden, weil sonst die „Qualität" des Stahles zu sehr leidet.

Es gibt also ein Quantum satis der Stabilisation, das nicht überschritten werden darf.

f) Der Begriff „body" des Stahles. — Wir sind nunmehr imstande, eine rationelle Erklärung zu geben über den viel diskutierten, mysteriösen Begriff „body" des Stahles. Schriftlich erwähnt wurde derselbe zuerst im Jahre 1843 von dem französischen Metallurgen F. Le Play[15]), Professor an der Ecole des Mines in Paris, in einer Denkschrift über die Stahlindustrie in Yorkshire.

Aus einer von dem schwedischen Metallurgen J. Åkerman herrührenden Besprechung dieser Denkschrift war es mir möglich festzustellen, daß man in der Vorstellung „body" drei verschiedene Faktoren unterscheiden kann[16]):

1. Genügend hohe mechanische Festigkeit;
2. Unempfindlichkeit gegen Überhitzen, und
3. Geringe Neigung zur Abkohlung.

Der Faktor 1 hängt, wie wohlbekannt, von der Reinheit des Stahles ab (betreffend P, S; Einschlüssen). Der Faktor 3 erfordert bekanntlich einen ausreichenden Gehalt an Mangan (charakteristisch für „Stahleisen").

Schließlich ist es nunmehr, nach dem Obigen, möglich zu behaupten, daß der Faktor 2 bedingt wird durch eine ausreichende Stabilisierung der Korngrenzen, hervorgebracht durch minimale Gehalte von gewissen — von Anfang an vorhandenen oder zugesetzten Elementen, wie Vanadin, Magnesium, Aluminium, wahrscheinlich in Verbindung mit Stickstoff.

Wir sehen also, daß das Mysteriöse des fraglichen Begriffes großenteils verschwindet. „Body" ist nicht mehr in undefinierbarer Weise — wie man behauptet hat — ein Ausdruck des „Geistes des Metallurgen" („Brain of the Metallurgist"), sondern läßt sich tatsächlich mit den Waffen der Wissenschaft ergreifen.

Experimentelle Versuche, einen Härteüberschuß in den Korngrenzen aufzuweisen (Versuche von Bo Ljunggren).

Ein Hauptpunkt der obigen Darstellung ist die Auffassung, daß in den Korngrenzen eines Metalles häufig eine Adsorption gelöster Substanzen stattfindet und gegen Kornzuwachs hemmend einwirken kann. Für diese Wirkung dürfte

[15]) F. Le Play, Ann. Mines **1843** (4), t. 3.
[16]) Vgl. Schrifttum in der Fußnote 3.

grundsätzlich eine mono- oder pauzimolekulare Schicht hinreichen können[17]).

Es ist selbstverständlich wichtig, von diesen Schichten Kenntnis zu gewinnen. Es erschien der Mühe wert zu untersuchen, ob es möglich wäre, daß die kapillare Anreicherung als eine einigermaßen größere Härte in den Korngrenzen hervortreten könnte. Eine diesbezügliche Untersuchung wurde neuerdings unter meiner Leitung von Herrn Bo Ljunggren[18]) ausgeführt.

Als Methode wurde die von Benedicks und Mets[19]) beschriebene Gitterritzmethode („Sklerogitter") herangezogen; es wurden daran erhebliche Verbesserungen durchgeführt (so daß z. B. ein so geringer Ritzabstand wie 2 μ benutzt werden konnte). Interessant war der Befund, daß die Kornstruktur unter Umständen durch die Ritzmethode hervorgerufen wird (etwa wie beim Ätzen!): die Ritztiefe hängt von der Orientierung der Körner ab (Fig. 21; Vergr. 1500 ×). Eine Verringerung der Ritztiefe gerade beim Passieren der Korngrenze ist aber hier nicht ersichtlich. Eine solche konnte lange nicht beobachtet werden (Fe, Al, Pb, in Luft erhitzt), wenn nicht in der Grenze eine ausgeschiedene fremde, harte Phase vorhanden war, wie eine Zementitausscheidung im kohlenstoffarmen Eisen. So wurde in einem Falle (Fe) bei einer Korngrenze größere Härte festgestellt als in der Nähe, ohne daß mit Immersionsobjektiv 1,30 n. A. eine Ausscheidung beobachtet werden konnte. Mit dem Monobromnaftalin-Immersionsobjektiv von Zeiss von 1,60 n. A. konnte jedoch eine dünne Zementitlamelle beobachtet werden!

[17]) Gewissermaßen ähnliche Vorstellungen finden sich bei G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde, 4. Aufl. (Leipzig 1932), 201; dieser Forscher scheint dabei die „Zwischensubstanz" eigentlich nur als bei der Erstarrung um die Dendriten ausgeschiedene Phase aufzufassen, bei der kapillare Erscheinungen nicht berücksichtigt wurden. Bemerkenswerte Versuche, diese „nicht metallische Zwischensubstanz" zu isolieren, sind jedenfalls von G. Tammann ausgeführt worden (Z. anorg. allg. Chem. **121**, 275, 1922).

R. Vogel (Z. anorg. allg. Chem. **126**, 1, 1923) hat den Gesichtspunkt angeführt, daß die „nicht isomorph löslichen Beimengungen eines Kristalliten bei genügend hoher Temperatur unter dem Einfluß der Oberflächenspannung des Kristalliten an dessen Oberfläche wandern und dort sich anhäufen".

Hier wird also, wie in vorliegender Arbeit, angenommen, daß in den Grenzen der Körner („Kristallite") eine kapillare Anreicherung vorkommen kann.

[18]) B. O. W. L. Ljunggren, J. Iron and Steel Institute, May 1940. — Mit Carnegie Silver Medal gekrönte Arbeit.

[19]) C. Benedicks und C. F. Mets, Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. A **24**, Nr. 15, 1 (1934); Jernkontorets Ann. **118**, 4 (1934).

Fig. 21. Härteunterschied zwischen zwei Fe-Körnern. (Ritzabstand etwa 2 μ; Diamantspitze; Druck etwa 0,2 g; von unten nach oben geritzt.) — 1500fach.

Nachdem das Al stundenlang in Stickstoff geglüht worden war, wurde die Sachlage eine andere. An gewissen Korngrenzen traten Verjüngungen der Gitterlinien wenigstens schwach hervor (Fig. 22; 1000×) (sie erscheinen am deutlichsten, wenn das Bild des Sklerogrammes schräg betrachtet wird). Eingezeichnet sind, der Deutlichkeit wegen, die wahrscheinlichen zugehörigen Korngrenzen zwischen 4 Körnern.

In Fig. 23 (1500×) wird abgebildet ein Teil eines Sklerogrammes, an stickstoffgeglühtem Fe aufgenommen.

Längs der eingezeichneten Linie aa' ist ein Härteüberschuß zu beobachten: einmal durch eine schwache Verjüngung der Hauptritze und weiter durch eine auffallende Schwächung oder sogar Aufhören der feinen vorhandenen Nebenritze; tatsächlich bekommt man oft durch eine Nebenspitze eines unregelmäßigen Diamantsplitters einen besonders empfindlichen Index minimaler Härtevariationen. (Zwischen Haupt- und Nebenspitze ist hier eine gewisse „Phasenverschiebung" vorhanden).

Keine Spur von ausgeschiedener Fremdphase konnte bei aa' oder sonst mikroskopisch wahrgenommen werden. Außerhalb aa' können andere härtere Grenzen vermutet werden, sie sind jedoch viel unsicherer und hier nicht mit eingezeichnet.

Demgemäß liegen sowohl für Al als für Fe, nach Glühung in N, bemerkenswerte Andeutungen vor eines geringen

Härteüberschusses in den Korngrenzen, wie nach der Theorie erwartet wurde.

Als ein Beweis dafür, daß der beobachtete Härteüberschuß von kapillarer Anreicherung verursacht wird, können diese Beobachtungen allerdings nicht gelten: eine eingelagerte, harte Phase könnte ja z. B. gerade unter der geschliffenen Oberfläche vorhanden sein. Auch ist es ja klar, daß ganz dünne, etwa monomolekulare Schichten zweifellos einen mit der vorliegenden Methode beobachtbaren Härteüberschuß nicht ergeben können.

Bei der heutigen außerordentlich geringen Kenntnis der Korngrenzanreicherungen dürften diese Beobachtungen jedoch Aufmerksamkeit verdienen.

Fig. 22. Härteüberschuß in Korngrenzen in Al, in N geglüht. 4 Körner als wahrscheinlich eingezeichnet. (Von unten nach oben geritzt.) — 100fach.

Bemerkenswert ist, daß der Härteüberschuß nur dann beobachtet werden konnte, wenn, durch Glühen in Stickstoff, die Möglichkeit der Gegenwart von Nitrid vorhanden war, d. h. der in erster Linie von der Theorie hervorgehobenen Substanz.

Schlußbemerkung.

Dieser sehr summarische Überblick hat, wie ich hoffe, gezeigt, daß dieses noch unerforschte Gebiet der theoretischen Metallographie ein eingehendes Studium verdient. Die geschilderte Theorie — sei sie nun exakt oder nicht — ergibt uns brauchbare Vorhersagen, deren Fruchtbarkeit zu erforschen wäre. Das ist eine beträchtliche Arbeit, deren Programm notwendigerweise sehr ausgedehnt sein wird und eine Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen Völkern wünschenswert macht.

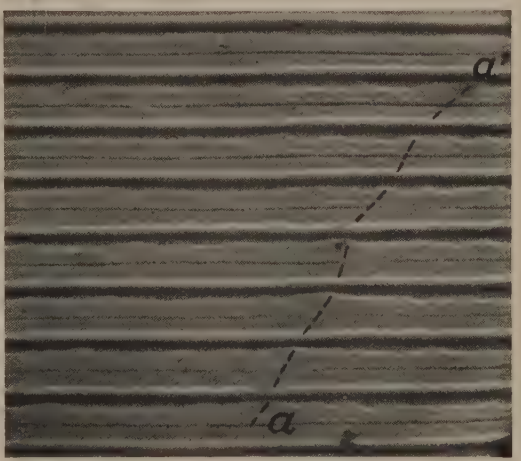


Fig. 23. Geringer Härteüberschuß in einer Korngrenze aa' in Fe, in N geglüht. (Von links nach rechts geritzt.) — 1500fach.

Zusammenfassung.

a) Es wird in erster Linie darauf hingewiesen, daß in den Metallen zwei wesensverschiedene Arten von Körnern existieren: 1. „Zufällige (akzidentelle) Körner", welche sich z. B. beim Erstarren der Metalle bilden. Die Gesamtfläche dieser Körner ist in der Regel eine erhebliche. 2. Bei genügender thermischer Agitation der Atome gehen die zufälligen Körner in „Kapillarkörner" über, d. h. unter dem Einfluß einer kapillaren Oberflächenspannung, die notwendigerweise in den Korngrenzen vorhanden ist.

b) Diese Oberflächenspannung der Korngrenzen gibt schon eine Erklärung der Tendenz der Körner anzuwachsen.

c) Es erscheint theoretisch notwendig, daß — wie für flüssige Systeme — gewisse gelöste Fremdsubstanzen die Oberflächenspannung der Korngrenze erniedrigen können, was eine Anreicherung („Adsorption") dieser („horophilen") Substanzen in den Korngrenzen herbeiführen muß.

d) Diese in den Korngrenzen kapillar angereicherten Substanzen ergeben schon wegen der Verminderung der Oberflächenspannung eine gewisse „Stabilisierung der Korngrenze". Dies bedeutet, daß die Wanderung der Korngrenze erschwert wird. Gleichzeitig wird die „Kohäsion" zwischen zwei angrenzenden Körnern herabgesetzt.

e) Diese Anreicherung wird besonders wirksam in dem Falle, daß sie die Bildung von Atomgruppierungen herbeiführt, welche durch eine große „Härte" bzw. „Feuerfestigkeit" gekennzeichnet sind.

f) Das Angeführte gestattet uns, als für das Stabilisieren der Korngrenze besonders wirksam die Elemente Al und N in Verbindung, oder in gewissen Fällen Mg oder V, ebenfalls in Verbindung mit N, hinzustellen. Auch andere Substanzen wurden berücksichtigt.

g) Eine aus praktischem Gesichtspunkt wichtige Schlußfolgerung ist, daß die Menge von solchen kornstabilisierenden Elementen eine minimale sein muß: sonst wird die Festigkeit des Metalles zu sehr erniedrigt.

Es konnte demgemäß eine rationelle Erläuterung des Begriffes „body" des Stahles gegeben werden.

h) Es ist experimentell gelungen, durch eine verfeinerte Gitterritzmethode (B. Ljunggren) an in N geglühtem Material (Al, Fe) festzustellen, daß in den Korngrenzen — auch bei Abwesenheit jeder mikroskopischen Ausscheidung — ein gewisser Härteüberschuß beobachtbar ist.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.

Über Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme.

Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten.

Von H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf (Halle a. S.).

(Eingegangen am 4. Mai 1940)

I.

Seit Laplace ist es üblich, ein Molekül einer Flüssigkeit, das sich an deren Oberfläche befindet, als halb aus seiner „Wirkungssphäre" herausgehoben zu betrachten. Unter der Wirkungssphäre wird die meist kugelförmig gedachte Umgebung eines Moleküls verstanden, in welcher sich alle die Moleküle befinden, welche eine nicht zu vernachlässigende Anziehungskraft auf das in der Mitte befindliche Molekül ausüben (siehe Fig. 1). Andrerseits ist ein verdampftes Molekül ganz aus seiner ursprünglichen Wirkungssphäre entfernt. Die Arbeitsbeträge, die aufzubringen sind, um ein Molekül aus dem Innern einer Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen bzw. um es zu verdampfen, sind einer experimentellen Bestimmung zugänglich: Die Arbeit, die insgesamt gegen die zwischen den Molekülen bestehenden Kräfte geleistet werden muß, wenn ein Mol, d. h. N_L Moleküle aus dem Innern der Flüssigkeit in den Dampfraum gebracht werden soll, ist die molare innere Verdampfungswärme λ_i; die Arbeit, die insgesamt erforderlich ist, wenn N_L-Moleküle aus dem Innern in die Oberfläche gebracht werden sollen, ist die gesamte molare Oberflächenarbeit Σ_M. Die innere Verdampfungswärme kann mit kalorimetrischen Methoden unmittelbar gemessen werden. Σ_M wird aus der Oberflächenspannung σ, dem Molvolum V_M und dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung bestimmt.

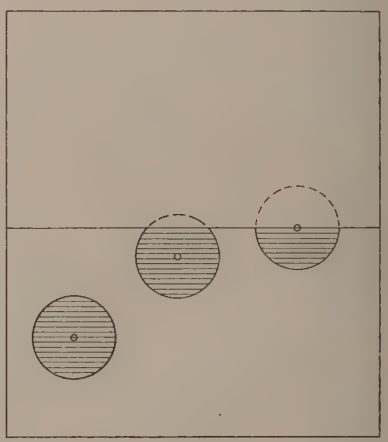


Fig. 1

Mit der Oberflächenspannung wird die Kraft gemessen, welche die Oberfläche einer Flüssigkeit zu verkleinern oder die Vergrößerung der Oberfläche zu verhindern sucht. Die Oberflächenspannung, welche der Oberflächenvergrößerung, d. h. der Beförderung von Molekülen aus dem

Innern an die Oberfläche entgegenwirkt [dyn·cm], ist der Maßzahl nach gleich der bei einer Oberflächenvergrößerung um 1 cm² geleisteten Oberflächenarbeit [dyn·cm/cm² = erg/cm²].

Soll — was beim Vergleich verschiedener Stoffe nötig ist — auf gleiche Molekülzahl bezogen werden, so wird an Stelle der Oberflächenspannung σ die molare Oberflächenspannung σ_M benutzt, welche die Arbeit mißt, die zu leisten ist, wenn die Oberfläche so vergrößert wird, daß N_L-Moleküle neu in sie eintreten. Sie berechnet sich demnach aus σ gemäß der Beziehung

$$\sigma_M = \sigma \cdot V_M^{2/3} N_L^{1/3}.$$

Wie sich durch Anwendung der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung ergibt, ist weiter

$$\Sigma_M = \sigma_M + T \frac{\partial \sigma_M}{\partial T}.$$

Aus der eingangs skizzierten Überlegung folgerte Stefan[1]), daß gelten sollte

$$\varphi \equiv \frac{\lambda_i}{\Sigma_M} = 2.$$

Da die zu einer Prüfung dieser als „Stefan'scher Satz" bezeichneten hypothetischen Beziehung erforderlichen experimentellen Unterlagen $\left(\sigma, \frac{\partial \sigma}{\partial T}, V_M, \lambda_i\right)$ meist nicht gleichzeitig vorhanden sind, ist versucht worden, den Stefan'schen Satz mit empirischen Regeln beschränkter Gültigkeit (Regel von Eötvös, von Trouton und von Guldberg und Waage) zu kombinieren. Werden dabei die durch Mittelwertsbildung aus den für verschiedene Stoffe gefundenen Werten erhaltenen Konstanten dieser Regeln eingesetzt, so ergibt sich für φ der Wert 2,8[2]), der für alle Flüssigkeiten gelten sollte. Bei einem solchen Verfahren ist jedoch von vorn herein jede Möglichkeit genommen, irgendwelche bestimmte Stoffe oder Stoffgruppen kennzeichnenden Unterschiede in den Werten von φ zu erkennen.

Bei Benutzung der jeder Flüssigkeit eigenen Meßwerte kann man dagegen an den φ-Werten einzelne auch nach ihrem sonstigen Verhalten typische Stoffklassen wiedererkennen. Trotzdem dann Werte zwischen 2,6 und 7,8 gefunden werden, hält man gerne noch insofern an der Richtigkeit des fiktiven Stefan'schen Satzes ($\varphi = 2$) fest, als man bei nicht gar zu starker Abweichung von dem Werte 2 für den Quotienten von Verdampfungswärme und Oberflächenarbeit von normalen Flüssigkeiten spricht. „Normales Verhalten" ergibt sich dabei für diejenigen Flüssigkeiten, die sich auch bei der Befolgung anderer halbempirischer Regeln „normal" verhalten[3]). Das anomale Verhalten solcher Flüssigkeit, deren φ-Werte von 2 stärker (zum Teil recht erheblich) abweichen, versuchte Bakker[4]) mit Assoziation, Harkins und Roberts[5]) mit der Polarität der an der Oberfläche orientierten Moleküle zu erklären, ohne daß jedoch genauer gesagt werden konnte, wie Assoziation bzw. Polarität und Orientierung sich in der Größe von φ auswirken. Da dieses Verfahren nicht befriedigen kann, besteht die Notwendigkeit, den Stefan'schen Satz neu und unvoreingenommen auf Grund ausreichender Bestimmungen von λ_i und Σ_M an größerem Material einer Prüfung zu unterziehen. Dabei werden Regeln wie die Trouton'sche nicht benutzt werden dürfen. Des weiteren wird der aus dem unbestimmten Begriff der Wirkungssphäre abgeleitete Stefan'sche Satz auch in der theoretischen Begründung von unseren neueren Kenntnissen über das Wesen der zwischenmolekularen Kräfte her überprüft werden müssen, wobei die Herleitung so beschaffen sein muß, daß allen stoffspezifischen Eigenheiten Raum gegeben wird.

II.

a) Allgemeine Rechnung. In dem Laplace'schen Bild der Wirkungssphäre erscheint das Molekül als ausdehnungsloser Massenpunkt. Diese Vernachlässigung der Raumbeanspruchung ist schon bei realen Gasen (van der Waal'sche Gleichung) nicht mehr statthaft, noch weniger bei Flüssigkeiten. Berücksichtigt man die Raumbeanspruchung der Moleküle und betrachtet zunächst eine aus kugelförmigen Molekülen aufgebaute Flüssigkeit, so ergibt sich im Querschnitt etwa das Bild der Fig. 2. Es ist nun jeweils die Arbeit zu berechnen, die nötig ist, um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit in den Dampfraum bzw. um es in die Oberfläche zu bringen. Das Molekül M (Fig. 2) befinde sich im Innern der Flüssigkeit; diese werde in drei Schichten oder Räume geteilt, von denen I und II gleich hoch, aber höher als die Reichweite der zwischen-

[1]) Stefan, Wied. Ann. **29**, 655 (1896).

[2]) Siehe z. B. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III/1 (Braunschweig 1926), 566.

[3]) Zu den „normalen" (nichtassoziierenden) Flüssigkeiten zählen eigentlich neben den verflüssigten Edelgasen nur die Kohlenwasserstoffe, also ein sehr kleiner Bruchteil aller Flüssigkeiten. Die Assoziation ist also nicht eine Erscheinung, die das ideale Verhalten einer Flüssigkeit stört, sondern eine für Flüssigkeiten wesentliche, d. h. sicher nicht „anomale" Erscheinung.

[4]) G. Bakker, Z. physik. Chem. **89** I, 1 (1915).

[5]) W. D. Harkins und L. E. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **44**, 653 (1922).

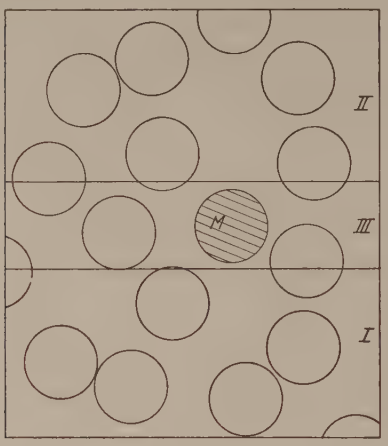


Fig. 2

molekularen Kräfte seien. Die Schicht III sei etwa ein oder wenige Moleküldurchmesser dick und entspreche in ihrer Höhe der Kapillarschicht der üblichen Kapillaritätstheorie. Dann setzt sich die Verdampfungswärme pro Molekül $l_i = \frac{\lambda_i}{N_L}$ aus den Arbeiten A_1, A_2 und A_3 zusammen, die gegen die aus den Bereichen I, II und III auf M wirkenden Anziehungskräfte zu leisten sind. Es ist also

$$l_i = A_1 + A_2 + A_3$$

oder, da $A_1 = A_2$ ist,

$$l_i = 2\,A_1 + A_3.$$

Denkt man sich den Raum I entfernt, so entspricht die Lage des Moleküls M der eines in der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Moleküls. Die Austrittsarbeit („Emissionsarbeit" e nach Harkins und Roberts), die zur Verdampfung eines Moleküls aus der Oberfläche gebraucht wird, ist dann gegeben zu

$$e = A_1 + A_3.$$

Weiter ist die Arbeit s, welche gebraucht wird, wenn das Molekül aus dem Inneren in die Oberfläche gebracht wird, bestimmt zu

$$s = l_i - e = 2\,A_1 + A_3 - (A_1 + A_3) = A_1.$$

Damit ist

$$\varphi = \frac{l_i}{s} = \frac{2\,A_1 + A_3}{A_1} = 2 + \frac{A_3}{A_1}.$$

Die Stefan'sche Zahl sollte also um den Quotienten A_3/A_1 größer als 2 sein. A_3/A_1 ist das Verhältnis der Arbeit gegen die von den übrigen in der Oberflächenschicht II befindlichen Molekülen auf ein Molekül dieser Schicht ausgeübten Anziehungskräfte zu der gegen die aus dem Innern wirkenden Kräfte zu leistenden Arbeit. Nimmt man an, daß die auf ein Molekül M wirkende Kraft der Anzahl der mit diesem Molekül in Wechselwirkung stehenden Moleküle proportional ist, so wird A_3/A_1 identisch mit dem Verhältnis der Anzahl Moleküle in der Oberfläche, mit denen M in Wechselwirkung steht, zu der Anzahl der aus dem Innern auf M einwirkenden Moleküle. φ könnte nur dann gleich 2 werden, wenn A_3 gleich Null oder A_1 unendlich groß würden. Letzteres würde bedeuten, daß die Verdampfungswärme λ_i unendlich groß würde, da A_1 ein Teil der Verdampfungswärme ist; das kann aber offensichtlich nie der Fall sein. Anderseits kann A_3 nicht Null werden, wenn das in der Oberfläche befindliche Molekül mit anderen Molekülen der Oberflächenschicht in Wechselwirkung steht, wenn es überhaupt einen Sinn haben soll, von einer Oberfläche zu reden. An die Stelle der Behauptung des Stefan'schen Satzes würde also viel eher die Aussage zu treten haben, daß das Verhältnis der Verdampfungswärme zur Oberflächenarbeit immer größer als 2 sein muß.

Das Verhältnis A_3/A_1 wird in leicht ersichtlicher Weise von der Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte abhängen: je weiter diese reichen, gegen desto mehr Moleküle in III und I muß Arbeit geleistet werden. Jedoch wächst die Anzahl der in I zu berücksichtigenden Moleküle mit der 3. Potenz, diejenige der in II zu berücksichtigenden nur mit der 2. Potenz des Abstandes. Es muß also A_3/A_1 um so kleiner werden, je weiter die zwischenmolekularen Kräfte reichen, d. h. φ muß sich um so mehr dem Wert 2 nähern, je größer die Reichweite ist. Die Reichweite zwischenmolekularer Kräfte ist nun nicht nur durch den Exponenten der zwischenmolekularen Potentialfunktion bestimmt, sondern hängt auch davon ab, was sich zwischen zwei Molekülen befindet. Man müßte also bei der Berechnung des Einflusses der M nicht unmittelbar benachbarten Moleküle noch den Einfluß des „Zwischenmediums" berücksichtigen[6]). Da jedoch, wie Stranski[7]) am Kadmium experimentell feststellte, die einem Atom unmittelbar benachbarten Atome 96 Proz. der insgesamt auf ein Atom wirkenden Kräfte ausmachen, dürfte diese nur die zweite und

[6]) Es müßte — grob gesprochen — die Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums berücksichtigt werden, welche die Kraftwirkung immer vermindert, so daß immer eine Art Abschirmung infolge der Wirkung der unmittelbaren Nachbarn gegeben ist.

[7]) J. N. Stranski, Z. physik. Chem. Abt. B 38, 451 (1937).

eventuell höhere „Sphäre" treffende Korrektur nicht sehr ins Gewicht fallen.

b) Spezielle Berechnung für einige Kristallgitter (Atom- bzw. Molekülgitter). Die obige Berechnung wurde durchgeführt, ohne daß über die Anordnung der Moleküle und über die Anzahl der mit einem bezeichneten Molekül in Wechselwirkung stehenden Moleküle besondere Annahmen gemacht wurden, wie das bei einer Flüssigkeit ja auch nicht möglich ist; sie ergibt deshalb nur allgemeine Aussagen über den Wert von φ. In Ermangelung einer ausreichenden rechnerischen oder geometrischen Erfassung des molekularen Aufbaues von Flüssigkeiten ist es nicht möglich, die einzelnen Arbeitsbeträge genauer zu berechnen oder wenigstens die Beziehungen der Arbeitsbeträge zueinander quantitativ festzustellen. Bei Kristallen dagegen ist mit dem Gitter der Ordnungszustand der Bausteine des betreffenden Körpers gegeben. Wenn nur die nächsten Nachbarn bei der Berechnung des Verhältnisses von Sublimationswärme S_i, die hier an Stelle der Verdampfungswärme tritt, zur Oberflächenarbeit berücksichtigt werden sollen, kommt es auf die Anzahl der Nachbarn an, die einen Gitterbaustein, den wir hier in weiterem Sinne als Molekül bezeichnen können, im Innern bzw. an der Oberfläche umgeben. Diese Anzahl ist im Innern mit der einem jeden Gitter eigentümlichen Koordinationszahl gegeben. Die Anzahl der ein in einer Oberflächenschicht, die hier mit einer Netzebene identisch sein soll, befindliches Molekül noch umgebenden Nachbarn ist jeweils ein bestimmter Bruchteil der Koordinationszahl, der durch die Anordnung der Moleküle in dem betrachteten Gitter gegeben ist und der keineswegs halb so groß wie die Koordinationszahl ist[8]). Auch die Berücksichtigung weiterer Moleküle, die über die nächsten Nachbarn hinaus noch auf ein Molekül wirken sollten, ist am Kristall möglich, da alle vorkommenden Entfernungen mit der Anzahl der in den jeweiligen Entfernungen vorhandenen Moleküle durch einfache geometrische Gesetze verknüpft sind. Die Rechnung soll jetzt für einige Kristallgitter durchgeführt werden. Die Ergebnisse können dann auf Flüssigkeiten übertragen werden, falls man dort einen der Koordinationszahl entsprechenden Begriff gelten läßt. Umgekehrt können aus experimentell bestimmten φ-Werten von Flüssigkeiten die den Koordinationszahlen im Innern und an den Oberflächen von Kristallen entsprechenden Verhältnisse ermittelt werden, so daß auf diesem Weg Aussagen über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten erhalten werden.

Kubisches Gitter. In einem kubischen Gitter ist der einen Gitterpunkt besetzende Baustein von 6 Nachbarn umgeben (Koordinationszahl 6) deren Mittelpunktsabstände von einem herausgegriffenen Molekül gleich der Kantenlänge des Elementarwürfels sind. Wenn ein Mol eines so beschaffenen Stoffes sublimiert wird, so ist dazu die Arbeit S_i, pro Molekül also die Arbeit $s_i = S_i/N_L$ notwendig. Das ist aber die Arbeit, die gegen die ein Molekül mit seinen 6 Nachbarn verknüpfenden Nebenvalenzbindungen bei deren Lösung zu leisten ist, wenn man sich die zwischen je zwei Molekülen wirkende Kraft in einer Bindung zwischen beiden Molekülen lokalisiert denkt. Im kubischen Gitter ist demnach das an 6 andere Moleküle unmittelbar gebundene Molekül Ausgangspunkt von 6 Bindungen. Da aber jede Bindung zu zwei Molekülen gehört, werden beim Sublimieren tatsächlich pro Molekül 3 solcher „Bindungen" gelöst, so daß gegen eine Bindung die Arbeit $S_i/3\ N_L$ zu leisten ist. Betrachtet man jetzt ein in einer 001-Ebene als Oberfläche liegendes Molekül, so ist dieses noch von 5 Molekülen im Abstand der Kantenlänge des Elementarwürfels umgeben. Die Austrittsarbeit e beträgt somit, da 5/2-Bindungen pro Molekül zu lösen sind $e = \frac{5}{6} \cdot \frac{S_i}{N_L}$. Als Differenz von Sublimations- und Austrittsarbeit ergibt sich die Arbeit s, die erforderlich ist, um ein Molekül aus dem Inneren an die Oberfläche zu bringen, zu

$$s = \frac{S_i}{N_L} - \frac{5}{6} \cdot \frac{S_i}{N_L} = \frac{1}{6} \cdot \frac{S_i}{N_L}.$$

Somit erhält man für φ den Wert[9])

$$\varphi \equiv \frac{s_i}{s} = 6.$$

[8]) Wenn nur, was bei Kristallen und Flüssigkeiten praktisch zutrifft, die nächsten Nachbarn berücksichtigt werden müssen, ist mit der Koordinationszahl exakt zu erfassen, was unbestimmt als Wirkungssphäre bezeichnet wird.

[9]) Dasselbe Ergebnis erhält man auch, wenn man aus der in einem anderen Zusammenhang für einen Kristall kubischer Symmetrie durchgeführten Rechnung [P. A. Thiessen und E. Schoon, Z. Elektrochem. 46, 170 (1940)] den Wert von φ ableitet und dabei beachtet, daß der dort als Oberflächenspannung berechnete Bruchteil der Sublimationswärme in Wirklichkeit die gesamte Oberflächenarbeit darstellt, was in der Arbeit von Thiessen und Schoon übersehen wurde. Wenn das, wie bei Thiessen und Schoon, nicht beachtet wird, kann die berechnete Oberflächenspannung doppelt so groß sein wie die tatsächliche (100 Proz. Fehler). Siehe hierzu Fußnote 16.

Da hierbei aber auch das Ergebnis der allgemeinen Rechnung, d. h. die Beziehung

$$\varphi = 2 + \frac{A_3}{A_1}$$

gelten muß, ergibt sich, daß für den kubischen Kristall

$$\frac{A_3}{A_1} = 4$$

sein muß. Das entspricht der Tatsache, daß von den 5 Nachbarn, an die ein Molekül der Oberfläche noch gebunden ist, vier zur Oberfläche (Raum III) und eines zum Innern (Raum I) gehören. A_3 ist also gleich

$$\frac{4}{6} \cdot \frac{S_i}{N_L} \text{ und } A_1 = \frac{S_i}{6\,N_L}$$

und damit auch

$$\frac{A_3}{A_1} = 4.$$

Kubisch flächenzentriertes Gitter. Bei einer dichtesten Kugelpackung des kubisch flächenzentrierten Systems beträgt die Koordinationszahl 12 (s. Fig. 3a). Ein in einer 011-Ebene als Oberfläche liegendes Molekül ist noch von 8 (s. Fig. 3b) Nachbarn umgeben. Infolgedessen beträgt

$$e = \frac{4}{6} \frac{S_i}{N_L}.$$

Dann ist

$$s = s_i - e = \frac{S_i}{N_L} - e = \frac{1}{3} \frac{S_i}{N_L}$$

und damit

$$\varphi = \frac{s_i}{s} = 3.$$

Hexagonale dichteste Kugelpackung. Bei einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung ist gegenüber dem kubisch flächenzentrierten Gitter ein Zentralmolekül mit seinen 12 in erster Sphäre gebundenen Nachbarn so orientiert (s. Fig. 4a), daß dieses Zentralmolekül in der Oberfläche noch von 9 Nachbarn umgeben ist (s. Fig. 4b).

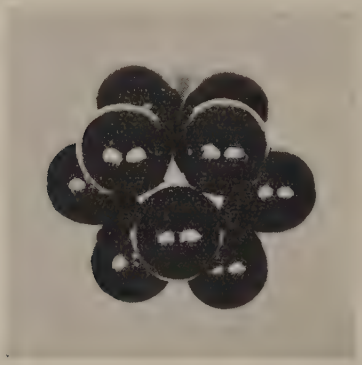


Fig. 3a

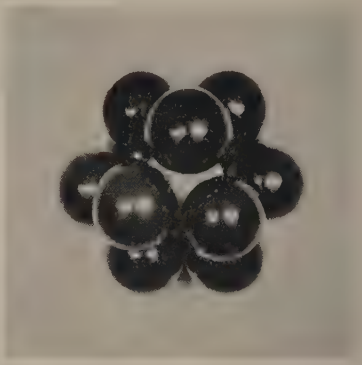


Fig. 4a

Fig. 3b

Fig. 4b

Es sind also

$$s_i = \frac{S_i}{N_L} \text{ und } e = \frac{4{,}5}{6} \cdot \frac{S_i}{N_L} = \frac{9}{12} \cdot \frac{S_i}{N_L}$$

und daher

$$s = s_i - e = \frac{3}{12} \cdot \frac{S_i}{N_L} \text{ und}$$

$$\varphi = \frac{s_i}{s} = 4.$$

Allgemein ist bei beliebiger Koordinationszahl Z, wenn ein Baustein in der Oberfläche noch von X Nachbarn in erster Sphäre umgeben ist,

$$\varphi = \frac{Z}{Z - X}.$$

In dem Wert von X kommt dabei bei gegebener Koordinationszahl Z zum Ausdruck, wie die Oberfläche die Elementarpackung (Fig. 3a und 4a) durchschneidet.

c) Flüssigkeiten. Bei Übertragung auf Flüssigkeiten, wo φ experimentell leicht zu bestimmen ist, sollte die Kenntnis von φ also Aufschluß geben sowohl über die Art der Elementarpackung (Koordinationszahl) wie (über X) auch darüber, welche Anordnung der Moleküle (etwa die der Fig. 3b oder 4b) in einer Flüssigkeitsoberfläche im Mittel verwirklicht ist. Der Bestimmung des Quotienten φ dürfte für das Studium des molekularen Aufbaues der Flüssigkeiten grundsätzliche Bedeutung zukommen.

III.

a) Experimentelles. Die Oberflächenspannung wurde nach der Methode des größten Blasendruckes[10]) bei 22° in einem Thermostaten gemessen, dessen Temperatur auf 0,005° konstant gehalten werden konnte. Zur Ablesung der Höhendifferenz am Manometer, das mit Nonylsäure gefüllt war, wurde ein Meßmikroskop der Firma Fuess mit einer Ablesehöhe von 20 cm und einer Genauigkeit von 0,001 cm benutzt. Die beiden Kapillaren des Meßgefäßes waren eben geschliffen und hatten Durchmesser von etwa 0,1 und 1 mm. Die Berechnung der Oberflächenspannung geschah mit Hilfe der Gleichung $\sigma = (h_2 - h_1)K_1 + \varrho \cdot K_2$, wo $h_2 - h_1$ die Höhendifferenz am Manometer, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und K_1 und K_2 Konstanten bedeuten[11]). Die Bestimmung der Konstanten geschah mittels der zwei Eichflüssigkeiten Wasser und Benzol, deren Oberflächenspannungen genau bestimmt sind. Die σ-Werte beider Flüssigkeiten wurden der Arbeit von Trieschmann entnommen[11]). Die Konstante K_1 hatte den Wert 40,105, die Konstante K_2 den Wert 0,303[12]). Die gemessenen σ-Werte sind in der Tabelle I zusammengestellt und mit K gekennzeichnet. Die Oberflächenspannungen der übrigen Stoffe stammen von Jaeger[13]) (J) und Ramsay und Shields (R. u. S.)[14]). Die Dichten (zur Berechnung der Molvolumina) wurden mit einem einfachen Dilatometer[15]) auf 0,0015 Proz. genau bestimmt. Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung wurden Messungen von Jaeger und Ramsay und Shields entnommen. Für Dioxan, Cyclopetan, Tetrahydrofuran und Cychlohexanol wurden sie bestimmt[12]). (K.)[16])

Die Verdampfungswärmen konnten für eine Reihe von Flüssigkeiten aus exakten eigenen Dampfdruckmessungen[17]) nach Clausius-Clapeyron auf 1 Proz. genau bestimmt werden. Diese Werte sind in der Zusammenstellung der Tabelle I mit St.-H. gekennzeichnet. Andere etwas weniger genaue (2 Proz.) Werte stammen aus früheren eigenen Messungen[18]). Sie sind in der Tabelle mit W. bezeichnet. Bei dem restlichen Teil der in Tabelle III zusammengestellten Flüssigkeiten wurden die Verdampfungswärmen dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein entnommen. Für einige Stoffe, für welche weder genaue eigene noch fremde Messungen vorlagen, wurde die Verdampfungswärme mit einer einfachen Apparatur[19]) mit einer Genauigkeit von 5—7 Proz. provisorisch bestimmt[20]); diese Werte sind in Tabelle I durch K gekennzeichnet. Die berechneten φ-Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

---

[10]) S. Sugden, J. chem. Soc. London **121**, 858 (1922).

[11]) H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. **29**, 328 (1935).

[12]) Über weitere Einzelheiten siehe die Dissertation von H. Klapproth (Halle 1940).

[13]) F. M. Jaeger, Z. anorg. allg. Chem. **101**, 1 (1917).

[14]) Ramsay und Shields, Z. physik. Chem. **12**, 433 (1893).

[15]) H. Harms, Dissertation (Würzburg 1937).

[16]) Da Σ_M im Mittel etwa doppelt so groß ist wie σ_M, ist die Kenntnis von $\partial\sigma_M/\partial T$ zur Umrechnung von σ_M auf Σ_M und umgekehrt unbedingt notwendig.

[17]) E. Steurer, Diss. (Würzburg 1937). Siehe auch K. L. Wolf und E. Steurer, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 101 (1938). Die Verdampfungswärmen sind bereits zusammengestellt bei H. Harms, Z. physik. Chem. Abt. B **46** (1940), wo auch ein Vergleich mit den teilweise vorhandenen älteren kalorimetrischen Messungen vorgenommen ist.

[18]) K. Wehage, Diss. (Kiel 1935). K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 1 (1935).

[19]) Wolf-Trieschmann, Praktische Einführung in die Physikalische Chemie, Teil I (Braunschweig 1936).

[20]) H. Klapproth, Diss. (Halle 1940).

Tabelle I.

Stoff	σ dyn/cm	Herkunft	Meßtemp. °C	$\frac{d\sigma_M}{dT} \cdot \frac{1}{N_L^{1/3}}$	Herkunft	λ_l cal/Mol	Herkunft
Wasser	72,35	K.	22	0,90	R. S.	10540	L. B.
Methanol	22,37	K.	22	0,93	R. S.	9060	St. H.
Äthanol	22,18	K.	22	1,08	R. S.	10080	St. H.
n-Propanol	23,38	K.	22	1,23	R. S.	11500	St. H.
i-Propanol	21,01	K.	22	1,05	R. S.	10610	St. H.
n-Butanol	24,38	K.	22	1,36	R. S.	11100	St. H.
sek-Butanol	23,42	K.	22	1,36	R. S.	10850	St. H.
Amylalkohol	23,72	R. S.	16,4	1,35	R. S.	12450	L. B.
n-Hexanol	26,44	K.	22	1,5	K.	14900	W.
Zyklopentanol	32,65	K.	22	0,84	K.	9400	K.
Zyklohexanol	34,30	K.	22	0,88	K.	10820	L. B.
Äthylenglykol	47,42	K.	22	1,04	R. S.	11850	L. B.
1,4-Butandiol[21])	45,27	K.	22				
Glyzerin	66,39	K.	22				
Azeton	23,38	K.	22	1,57	J.	7560	St. H.
Ameisensäure	37,47	R. S.	16,8	0,9	R. S.	5513	C. T.[22])
Essigsäure	23,46	R. S.	20	0,9	R. S.	5850	C. T.
Propionsäure	26,59	K.	22	1,45	R. S.	7313	C. T.
Buttersäure	26,74	R. S.	15	1,57	R. S.	10030	C. T.
Valeriansäure	25,64	R. S.	17	1,73	R. S.	10530	C. T.
Tetrahydrofuran	27,57	K.	22	1,65	K.	4800	K.
Hexan	19,10	K.	22	2,28	R. S.	7540	St. H.
Zyklopentan	22,37	K.	22	1,32	K.	5050	K.
Zyklohexan	25,22	K.	22	3,22	J.	7860	St. H.
Benzol	28,64	K.	22	2,20	J.	8180	St. H.
Dioxan	33,04	K.	22	1,87	K.	9000	K.
CCl_4	26,55	K.	22	1,95	J.	8000	L. B.
Phenol[21])	42,2	K.	22	1,36	J.	11500	L. B.
Chlorbenzol	33,14	K.	22	2,42	J.	8350	L. B.
Nitrobenzol	44,07	K.	22	1,53	J.	11670	L. B.
Anilin	43,82	K.	22	1,57	J.	10200	L. B.
S_2Cl_2	41,8	J.	25,4	2,24	J.	6700	L. B.
PCl_3	27,3	J.	20,8	1,61	J.	7070	L. B.
$SiCl_4$	16,31	R. S.	18,9	2,03	R. S.	6350	L. B.
$CHCl_3$	26,2	J.	25	2,06	J.	8000	L. B.
C_2H_5J	28,1	J.	20,4	1,84	J.	7310	L. B.
CS_2	33,58	R. S.	19,4	2,02	R. S.	6610	L. B.

b) Ergebnisse. In der Tabelle II ist zunächst eine Gruppe von Flüssigkeiten zu erkennen, deren φ-Werte zwischen 2,5 und 3,5 liegen (der Mittelwert der von S_2Cl_2 bis Chlorbenzol reichenden Gruppe beträgt 3,13), obwohl ihre Verdampfungswärmen zwischen den Grenzen 4,8 und 9 Kal und die Temperaturkoeffizienten ihrer Oberflächenspannung zwischen 1,2 und 3,2 variieren. Trotz der in diesen Meßgrößen zum Ausdruck kommenden Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften, prägt sich in den φ-Werten ein einheitliches Verhalten dieser Flüssigkeitsgruppe aus. Die Flüssigkeiten dieser Gruppe haben die kleinsten vorkommenden φ-Werte; diese erreichen jedoch keineswegs den Wert 2 und liegen auch höher als der theoretisch von Bakker geforderte Wert 2,6, obwohl sicher keine stark assoziierten Körper darunter sind. Es sind vielmehr entweder dipollose Stoffe wie die Kohlenwasserstoffe, oder es sind Flüssigkeiten, deren Moleküle zwar ein Dipolmoment besitzen, die aber trotzdem im Vergleich zu anderen polaren Stoffen schwach assoziiert sind, weil der Mindestbestand r_0, bis auf den ihre polaren Gruppen sich einander nähern können, verhältnismäßig groß ist[23]). Die φ-Werte dieser

[21]) Der Wert von σ wurde an der unterkühlten Flüssigkeit gemessen bzw. aus den Lösungen extrapoliert.

[22]) C. T. bedeutet, daß die Werte den Critical Tables entstammen. Die Verdampfungswärmen wurden bei Siedetemperatur gemessen. Bei Reduktion auf Zimmertemperatur dürften wesentliche Änderungen nicht eintreten.

[23]) Die Kraft, mit der sich zwei Dipole im Mindestbestand r_0 anziehen, ist proportional zu μ^2/r_0^4. Die zwischenmolekulare Kraftwirkung hängt also weit empfindlicher von dem durch Art und Lage des molekularen Dipols bestimmten Abstand r_0 als vom Dipolmoment μ ab, was immer noch oft übersehen

Tabelle II[24]).

Stoff	λ_i (cal/Mol)	Σ_M (cal/Mol)	φ	Merkmale des Moleküls
		a		
S_2Cl_2	6700	3010	2,23	$\mu = 0$ (dipolfrei)
CS_2	6610	2150	3,08	
$SiCl_4$	6350	1990	3,19	
CCl_4	8000	2290	3,49	
Zyklopentan	5050	1660	3,04	
Zyklohexan	7860	3070	2,56	
n-Hexan	7540	2330	3,24	
Benzol	8180	2460	3,32	
Dioxan	9000	2330	3,87	
$CHCl_3$	8000	2320	3,45	$\mu > 0$ r_0 groß
C_2H_5J	7310	2080	3,52	
PCl_3	7070	2000	3,53	
Tetrahydrofuran	4800	1960	2,46	
Chlorbenzol	8350	2900	2,88	
Nitrobenzol	11670	2860	4,08	
Azeton	7560	1770	4,26	
		b		
Ameisensäure	5310	1350	3,95	$\mu > 0$ r_0 klein
Essigsäure	5850	1410	4,16	
Propionsäure	7313	1820	4,06	
Buttersäure	10030	1950	5,16	
Valeriansäure	10530	2130	4,94	
Anilin	10200	2730	3,74	
Wasser	10540	1541	6,84	
Methanol	9060	1090	8,33	
Aethanol	10080	1320	7,65	
n-Propanol	11500	1570	7,32	
i-Propanol	10610	1390	7,62	
n-Butanol	11100	1810	6,13	
i-Butanol	10850	1770	6,12	
Amylalkohol	12450	1830	6,81	
Hexanol	14900	2220	6,70	
Zyklopentanol	9400	1800	5,23	
Zyklohexanol	10820	2030	5,33	
Phenol	11500	2500	4,59	

Gruppe sind offenbar als typisch für dipollose Stoffe oder für infolge ihres unwirksamen Dipolmomentes nicht oder nur schwach assoziierte Dipolstoffe anzusehen. Bei Nitrobenzol und Azeton, die besonders große Dipolmomente haben, ist — trotz des großen r_0 — φ denn auch größer als bei den übrigen Stoffen dieser Gruppe.

Der Betrag von A_3/A_1 ist bei diesen Flüssigkeiten gleich $1 \pm 1/2$, was bedeutet, daß hier ein Molekül der Oberflächenschicht etwa gleich starken Kräften aus der Oberfläche wie aus dem Innern, d. h. wie von den unter der Oberfläche liegenden Molekülschichten ausgesetzt ist. Es ist also richtiger zu sagen, ein Molekül an der Oberfläche gehöre noch zur Flüssigkeit, als es sei schon halb aus ihr herausgetreten, wenn auch in molekularen Dimensionen der Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf stetig erfolgen möge[25]). Auch bei einem Kristall wird man die an der Oberfläche liegenden Moleküle noch zum Kristall rechnen, was nicht nur der Lage nach selbstverständlich, sondern auch energetisch berechtigt ist, da, wie die obige Rechnung ergibt, die Oberflächenenergie ein durch die Anordnung der Moleküle gegebener Bruchteil der Verdampfungswärme ist, der hier und bei Flüssigkeiten $> 1/2$ ist.

Nun hat es sicher seinen guten Grund, daß sich für nicht assoziierte Flüssigkeiten experimentell dieselben Werte für φ ergeben, die rechnerisch für Kristallgitter höchster Symmetrie gefunden werden. Bei festen Körpern prägt sich bekanntlich die Symmetrie der Bausteine in der Symmetrie des Gitters aus, das sie aufbauen. Die Atomgitter der „echten" Metalle und der Edelgase sowie die Molekülgitter annähernd kugelsymmetrischer Methanderivate sind kubische bzw. hexagonale dichteste Kugelpackungen. Bei HCl und CBr_4 werden zwar bei niedriger Temperatur weniger symmetrische Gitter aufgebaut, die jedoch bei höherer Temperatur jeweils in ein Gitter höherer Symmetrie übergehen, eine Folge der höheren Symmetrie, die dem von einem bereits bewegten, d. h. partiell geschmolzenen Kristallbaustein beanspruchten Raum zukommt. Bei Flüssigkeiten, wo die molekularen Bausteine ja durchaus beweglich sind, kommt aber der (zeitlich gemittelten) Raumbeanspruchung der Bausteine immer eine der kugelsymmetrischen angenäherte Form zu, so daß analog der Raumbeanspruchung des Einzelbausteins auch die Flüssigkeit selbst, wenn sie sich selbst überlassen ist, Kugelsymmetrie annimmt (Kugelgestalt des der Wirkung der Schwerkraft entzogenen Tropfens)[26]). So erscheint die Kugelgestalt von Flüssigkeiten nicht als eine unmittelbare Wirkung der

wird (z. B. von W. Hückel, Österr. Chemiker-Ztg. 8, 161, 1939, und J. H. Hildebrandt, Solubility of Non-Electrolytes, (New York 1936).

[24]) Die φ-Werte sind überall dort, wo die λ_i-Werte nach St. H. oder W. benutzt werden konnten, auf mindestens 3 Proz. genau. Bei den übrigen φ-Werten dürften die Fehler zum Teil ebenso genau sein, während in einzelnen Fällen Fehler bis zu 8 Proz. erreicht werden dürften.

[25]) Schließlich besteht ja makroskopisch eine scharfe Grenze zwischen der Flüssigkeit und dem Dampfraum.

[26]) Wenn die Moleküle selbst sehr stark von der Kugelgestalt abweichen, ist der vom „rotierenden" Molekül im zeitlichen Mittel beanspruchte Raum der Kugelsymmetrie weniger stark angenähert; von hier aus ist in diesem Zusammenhang die Erscheinung der flüssigen Kristalle zu verstehen.

Oberflächenspannung, sondern wie diese selbst als eine Wirkung der Kräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen, die infolge ihrer Beweglichkeit bereits selbst in ihrer Raumbeanspruchung die Kugelsymmetrie im molekularen Bereich vorbilden. So jedenfalls, aus der hohen Symmetrie der Raumbeanspruchung des bewegten Bausteins[27]), folgt, daß Flüssigkeiten den Kristallgittern höchster Symmetrie verwandt erscheinen, was durch die Größe der φ-Werte, welche die Koordinationszahl 12 voraussetzen[28]), bestätigt wird.

Bei stark assoziierenden Stoffen wie z. B. den Alkoholen und Karbonsäuren[29]) hängt der Wert von φ nicht nur vom Assoziationszustand in der Flüssigkeit[30]), sondern auch vom Assoziationszustand im Dampf ab. Für diese Stoffe gilt, solange der Assoziationszustand, d. h. insbesondere der Assoziationsgrad in Flüssigkeit und Dampf, der gleiche ist, das nämliche wie bei den nicht assozierenden Stoffen. Denn die für nicht assoziierende Stoffe gültigen Überlegungen können in diesem Falle unverändert übertragen werden, wenn nur die in Flüssigkeit und Dampf bestehenden Übermoleküle als den Einermolekülen der nicht assoziierenden Stoffe analoge Bausteine aufgefaßt werden. Der Fall, daß sowohl in Flüssigkeit wie im Dampf die Moleküle assoziiert sind, ist bei den Fettsäuren verwirklicht. Dementsprechend sind die für diese erhaltenen φ-Werte von denen der nicht assoziierenden Stoffe nicht gar zu sehr verschieden und heben sich andrerseits deutlich ab von denen der im Dampf nur schwach assoziierten Alkohole (Tabelle II)[31]).

Wenn der Assoziationszustand im Dampf dagegen wesentlich anders ist als in der Flüssigkeit, d. h. wenn im Dampf entsprechend der geringeren Konzentration (Massenwirkungsgesetz!) der Assoziationsgrad erheblich geringer ist als in der kondensierten Phase, so bleiben die Übermoleküle beim Herstellen größerer Oberfläche zwar im wesentlichen unverändert bestehen; in dem zur Verdampfung erforderlichen Energiebetrag ist jedoch die Arbeit zur Entassoziation von Übermolekülen in merklichem Betrag enthalten. Das bedeutet aber, daß die gemessene Verdampfungswärme λ_l einen Teilbetrag einschließt, der zur Oberflächenenergie keinen Bezug hat. Um diesen Betrag von der insgesamt gemessenen Verdampfungswärme abzutrennen, zerlegen wir (in einem in Gedanken durchzuführenden Kreisprozeß) λ_l in die Teilbeträge λ_0 und $(\alpha_2 D_{A_2} + \alpha_3 D_{A_3} + \ldots)$, von denen λ_0 die zur Verdampfung unter Erhaltung des Assoziationszustandes erforderliche, $(\alpha_2 D_{A_2} + \alpha_2 D_{A_3} + \ldots)$ die zur Entassoziation der verdampften Übermoleküle aufzubringende Energie[31]) messen[32]). Der aus der gegebenen Koordinationszahl und Packung theoretisch abzuleitende φ-Wert müßte in diesem Falle also nicht aus dem Quotienten λ_l/Σ_M, sondern aus dem Quotienten λ_0/Σ_M bestimmt werden. Dabei wird λ_0 bei solchen Stoffen, welche neben einer einfachen polaren Gruppe einen (nicht zu kleinen) unpolaren Rest haben, angenähert gleich der Verdampfungswärme des Restes sein, d. h. λ_0 wird bei Kohlenwasserstoffabkömmlingen der genannten Art gleich der Verdampfungswärme λ_{KW} des zugehörigen Kohlenwasserstoffes sein[33]). Als Beispiel betrachten wir die Alkohole, die in der Flüssigkeit stark[34]), im Dampf dagegen nur wenig[35]) assoziiert sind. Die in Tabelle III zu-

[27]) Grundsätzliches über Gestalt und bewegliche Ordnung siehe W. Troll und K. L. Wolf, Goethes morphologischer Auftrag (Botanisches Archiv **1940**).

[28]) Zu prüfen bleibt, ob bei S_2Cl_2, Zyklohexan und Dioxan auf Grund der Molekülgestalt eine andere Koordinationszahl verwirklicht ist.

[29]) Weitere Stoffe, die hierher gehörten, sind wegen der auch die Assoziation bedingenden Stärke der Restvalenzkräfte bei Zimmertemperatur oft noch fest. Bei etwas höheren Temperaturen dürfte daher die Art und Zahl der hierher gehörigen Stoffe zunächst größer sein. Das wird übersehen, wenn man (siehe z. B. E. Fischer und G. Klages, Physik. Z. **40**, 721 1939) die bei den Alkoholen und Karbonsäuren bestehende Assoziation als „anomalen" Fall der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte bezeichnet.

[30]) Siehe Bakker, a. a. O.

[31]) Die Fettsäuren sind im flüssigen wie im festen Zustand überwiegend zu Doppelmolekülen assoziiert. Die Assoziation kann hier durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden (s. H. Dunken, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 201, 1940, R. Mecke und H. Kempers, ebenda **46**, 1940, und K. Merkel, Diss., Halle 1940). Daß die Assoziation im Dampf erhalten bleibt, zeigen u. a. Dampfdruckmessungen. Literatur s. K. L. Wolf und E. Steurer, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 101 (1938) und G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).

[32]) α_2 bedeutet den Bruchteil an Zweiermolekülen, D_{A_2} die Assoziationsarbeit pro konventionelles g-Mol Einermoleküle usw.

[33]) Siehe K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 1 (1930). Analoges für Oberflächenfilme siehe H. Dunken, Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 201 (1940).

[34]) Über die Assoziation der Alkohole in Flüssigkeiten s. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. **36**, 237 (1937); K. L. Wolf und H. Harms, ebenda **44**, 359 (1939) und H. Dunken, ebenda **45**, 201 (1939) sowie R. Mecke und Kempter, ebenda **46** (1940). Weiteres Material bringt die Dissertation von K. Merkel, Halle 1940.

[35]) Siehe K. L. Wolf und E. Steurer, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 101 (1931) sowie die ältere Literatur in Briegleb's Monographie über Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).

Tabelle III.

Stoff	λ_i	$\lambda_{KW}(\simeq\lambda_0)$	Σ_M	$\varphi_{\lambda_i}=\frac{\lambda_i}{\Sigma_M}$	$\varphi_{\lambda_0}=\frac{\lambda_{KW}}{\Sigma_M}$
Butanol	11100	ca. 5000	1810	6,13	3,4
Hexanol	14900	7540	2220	6,70	3,3
Zyklohexanol	10820	7860	2030	5,33	3,8
Phenol	11500	8180	2500	4,59	3,2
Zyklopentanol	9400	5050	1800	5,33	2,8

sammengestellten Zahlen zeigen, daß die aus der Oberflächenenergie der Alkohole und den Verdampfungswärmen der zugehörigen Stammkohlenwasserstoffe berechneten φ-Werte (φ_{λ_0}) tatsächlich den erwarteten Wert haben. Es folgt so, daß die hohen φ-Werte der Alkohole (φ in Tabelle II, φ_{λ_i} in Tabelle III) tatsächlich auf den großen Unterschied des Assoziationszustandes in Flüssigkeit und Dampf zurückzuführen sind.

Die in Tabelle II und III zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß für die Anordnung der Moleküle in den untersuchten reinen Flüssigkeiten allgemein die dichtester Kugelpackung (bei Radiengleichheit) entsprechende Koordinationszahl 12 charakteristisch ist[36]), wobei für diese Packung weniger der vom ruhenden als vielmehr der vom rotierenden Molekül eingenommene, der Kugelsymmetrie mehr oder weniger angenäherte Raum verantwortlich zu machen sein dürfte. Ferner folgt, da φ bzw. φ_{λ_0} sehr nahe bei 3 liegt, daß die Oberflächenanordnung der Moleküle eher derjenigen von Fig. 3b als 4b entspricht.

Die Kugelpackung der Koordinationszahl 12 ist indes nur solange zu erwarten, wie die Moleküle selbst nicht zu stark von der Kugelsymmetrie abweichen[37]). Ferner besteht sie nur, solange die Radien aller in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle bzw. deren Raumbeanspruchung etwa gleich groß sind. Beim Übergang zu Flüssigkeitsgemischen wird dagegen, wenn die Moleküle der zu mischenden Flüssigkeiten verschieden großen Raum beanspruchen, die Frage nach der Koordinationszahl neu zu stellen sein. Dabei werden ebenso wie bei der Frage nach dem Wesen der Koordinationszahlen in Kristallgittern Radienquotienten[38]) der Bausteine eine entscheidende Rolle spielen. Während solche Quotienten bei den Kristallgittern meist nur dann angegeben werden können, wenn die ruhenden Bausteine, d. h. die freien Atome, Moleküle oder Ionen bereits kugelsymmetrisch sind, dürfte ihnen bei Flüssigkeiten eine viel allgemeinere Bedeutung zukommen, weil bei der in Flüssigkeiten immer bestehenden Beweglichkeit der einzelnen Bausteine der vom Baustein beanspruchte Raum, abgesehen von den oben gemachten Einschränkungen, immer als hinreichend kugelsymmetrisch angesehen werden kann. Für die Mischbarkeit von Flüssigkeiten sollten (neben den zwischenmolekularen Kräften) diese Radienquotienten die analoge Bedeutung haben wie bei den Kristallen für die Erscheinungen der Isomorphie.

Bestimmungen der Stefan'schen Zahl für Flüssigkeitsgemische zeigen, daß tatsächlich immer dann, wenn der Radienquotient von 1 stark abweicht, φ erheblich von der Konzentration abhängt[39]).

IV.

Die Untersuchung des Verhältnisses von Verdampfungswärme und Oberflächenenergie gibt nicht nur Aussagen über die Raumanordnung der Moleküle in Flüssigkeiten, sondern ist darüber hinaus einer Reihe von Anwendungen fähig. Zunächst dürfte die Übertragung der Beziehung

$$\varphi = \frac{Z}{Z-X}$$

auf Kristalle, d. h. die Beziehung

$$\frac{S_i}{\Sigma_M} = \frac{Z}{Z-X}$$

einen gangbaren Weg zeigen, die totale Oberflächenenergie von Kristallen gegebener Koordinationszahl zu bestimmen. Des weiteren ergibt sich aus der Untersuchung des Quotienten φ eine neue Möglichkeit, die Verdampfungswärme in Inkremente[40]) zu zerlegen. Und schließlich gestattet die Auswertung des gleichen Quotienten unter Umständen die Bestimmung des Assoziationsgrades oder der Bildungsenergie von Doppelmolekülen (der „Assoziationsarbeit"). Auf

[36]) Die Annahme der Koordinationszahl 12 bei flüssigen Edelgasen scheint durch die beim Schmelzen auftretende Volumaufweitung bestätigt zu werden (s. K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem. **46**, 1, 1940).

[37]) Solche Abweichungen dürften u. U. in den φ-Werten von S_2Cl_2, Zyklohexan und Dioxan in Tabelle II zum Ausdruck kommen.

[38]) Über die Bedeutung der Radienquotienten bei Ionengittern siehe Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. 4/III (Braunschweig 1933), 628 ff.

[39]) Näheres bezüglich der Bestimmung des Quotienten φ bei Flüssigkeitsgemischen siehe die Hallenser Dissertation von H. Klapproth.

[40]) M. Dunkel, Z. physik. Chem. **138**, 42 (1928); s. auch K. L. Wolf und M. Dunkel, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. 4/III (Braunschweig 1933), 680.

die beiden letztgenannten Möglichkeiten soll am Beispiel noch kurz näher eingegangen werden.

Bei Stoffen, bei welchen in die gemessenen Verdampfungswärmen λ_i ein starker Dipolanteil der zwischenmolekularen Kraftwirkung eingeht, läßt sich der auf einen (nicht zu kleinen!) dipolfreien Molekülteil entfallende, meist nur in Dispersionskräften begründete Anteil der Verdampfungswärmen wie folgt mit guter Annäherung berechnen: Bei Kohlenwasserstoffabkömmlingen mit nur einer einfachen polaren Gruppe sollte der auf den Molekülrest entfallende Anteil λ_0 an der Verdampfungswärme — und davon wurde oben schon Gebrauch gemacht — angenähert gleich der Verdampfungswärme λ_{KW} des zugehörigen Stammkohlenwasserstoffs sein. Wie weit das zutrifft, läßt sich zunächst immer dann prüfen, wenn neben der Verdampfungswärme des Stammkohlenwasserstoffs die Oberflächenenergie einer zugehörigen polaren Substanz der oben genannten Art bekannt ist. Denn in diesem Falle sollte der gemäß der Beziehung $\lambda_0 \simeq 3\,\Sigma_M$ berechnete Anteil des Kohlenwasserstoffrestes jeweils gleich der unmittelbar gemessenen Verdampfungswärme λ_{KW} des Stammkohlenwasserstoffes sein. Die Gegenüberstellung von den aus der Oberflächenenergie Σ_M einiger Dipolstoffe berechneten λ_0-Werten mit den Verdampfungswärmen λ_{KW} der Stammkohlenwasserstoffe in Tabelle IV zeigt, daß beide Größen einander tatsächlich weitgehend gleichen. Damit ist aber gezeigt, daß es anderseits immer dann, wenn die Verdampfungswärme des Stammkohlenwasserstoffes nicht bekannt oder nicht oder nur schwer meßbar ist, möglich sein dürfte, den Anteil des Molekülrestes an der Verdampfungswärme aus der Oberflächenenergie des Stoffes selbst mit guter Annäherung zu ermitteln. Anderseits ergibt sich auf der gleichen Grundlage die Möglichkeit, die bei Zimmertemperatur zu erwartenden Verdampfungswärmen von tief siedenden Stoffen, wie z. B. Propan oder Butan, aus

Tabelle IV.

Polarer Stoff		Stammkohlenwasserstoff	
Stoff	$\lambda_0 = 3\Sigma_M$ (kcal/Mol)	Stoff	λ_{KW} (kcal/Mol)
Hexanol . .	6,7	Hexan . . .	7,5
Zyklopentanol	5,7	Zyklopentan.	5,1
Zyklohexanol	6,1	Zyklohexan .	7,9
Phenol . . .	7,5	Benzol . . .	8,2
Chlorbenzol .	8,7	Benzol . . .	8,2
Anilin . . .	8,2	Benzol . . .	8,2
Nitrobenzol .	8,6	Benzol . . .	8,2
Propanol . .	4,7	Propan . . .	(4,7)
Butanol. . .	5,4	Butan . . .	(5,4)

den Oberflächenenergien, z. B. ihrer Alkohole oder Chloride, auf einfachem Wege zu bestimmen. Die so in Tabelle IV ermittelten λ_{KW} für Propan und Butan (die in der Tabelle IV eingeklammerten Werte) stimmen gut mit den Werten überein, die aus den bei tiefen Temperaturen gemessenen Verdampfungswärmen und den spezifischen Wärmen abgeschätzt werden können.

Den Dissoziationsgrad oder die Dissoziationsarbeit von Übermolekülen erhält man aus der Kenntnis der φ-Werte wie folgt: Es sei vorausgesetzt, daß der assoziierende Stoff neben Einermolekülen nur Doppelmoleküle enthalte. Weiter sei die Arbeit D_{A_2}, die bei der Bildung von $N_L/2$-Doppelmolekülen frei wird, bekannt. Dann bestimmt sich aus der aus den Gleichungen

$$\lambda_0 + \alpha D_{A_2} = \varphi \Sigma_M$$

und

$$\lambda_0 = 3\,\Sigma_M$$

folgenden Beziehung

$$\alpha_2 = \frac{(\varphi - 3)}{D_{A_2}}$$

der Assoziationsgrad α_2. Die Durchführung der Rechnung ergibt für die homologen Alkohole ($D_{A_2} < 7{,}5$ kcal-Mol Einermoleküle) α_2-Werte, welche größer als 0,8—0,9 sind und welche, da die Fehler unserer Abschätzung bis zu 25 Proz. betragen dürften, als befriedigend zu bezeichnen sind. Aus der gleichen Beziehung kann ferner, falls nicht D_{A_2}, sondern α_2 anderweitig bekannt ist, die Bildungsarbeit D_{A_2} der Doppelmoleküle berechnet werden. Für Azeton, wo unter der Voraussetzung, es lägen nur Doppelmoleküle vor, α_2 zu 0,75 bestimmt wurde[41]), erhält man auf diesem Wege einen Wert von 1,65 für D_{A_2}, d. h. einen Wert von 3,3 kcal/Mol für die Reaktion 2 Azeton = $(\text{Azeton})_2$. Die Bildungsenergie der Azetondoppelmoleküle ist also nicht wesentlich größer als die mittlere Energie der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur. Das bedeutet aber, daß die Doppelmoleküle nur sehr kurzlebig sein können oder m. a. W., daß die Assoziation beim Azeton sich in dessen Eigenschaften wesentlich weniger auffällig äußern kann wie etwa bei den Säuren oder Alkoholen, wo die Bildungswärme der Doppelmoleküle vier- bis fünfmal größer ist. Das ist aber der Grund, warum wir [42]) bei den Alkoholen und Säuren betont von stöchiometrischer Assoziation sprechen

[41]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B **2**, 39 (1928).

[42]) K. L. Wolf und H. Harms, Verh. Dtsch. phys. Ges. **1939** und Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 359 (1939).

können, während der Einfluß der Assoziation beim Azeton bei Zimmertemperatur sich nur noch wie eine Rotationsbehinderung[43]) äußert. Bei tieferen Temperaturen ist auch bei Azeton ausgeprägte stöchiometrische Assoziation zu erwarten, während umgekehrt auch die Alkohole bei den höheren Temperaturen ein ähnliches Verhalten zeigen dürften wie Azeton schon bei Zimmertemperatur. Die Ausdrücke stöchiometrische Assoziation und Rotationsbehinderung bezeichnen also nicht zwei verschiedene Dinge, sondern zwei Abwandlungen der gleichen Erscheinung, die wir, an einer gestalthaften, anstatt an einer statistischen Beschreibung festhaltend, als Bildung kurzlebiger und langlebiger Übermoleküle unterscheiden möchten, deren Auftreten auch im grob mechanischen Modell[44]) deutlich vor Augen tritt.

[43]) P. Debye, Physik. Z. **36**, 100 (1935); E. H. Müller, ebenda **38**, 498 (1937); A. E. v. Arkel und Z. L. Snoek, ebenda **35**, 187 (1934).

[44]) W. Kast und H. A. Stuart machen diese Erscheinungen am Modellversuch im Film deutlich (Physik. Z. **40**, 714 (1939); die ausführliche Publikation des Bildmaterials steht noch aus).

V. Zusammenfassung.

1. Es wird die Unzulänglichkeit des Stefanschen Satzes in seiner bisherigen Formulierung erwiesen.

2. Es wird gezeigt, daß der Quotient aus Verdampfungswärme bzw. Sublimationswärme und gesamter molarer Oberflächenenergie grundsätzlich größer als 2 sein muß. Er wird zahlenmäßig durch die Koordinationszahl und durch die Lagerung der Atome bzw. Moleküle in der Oberfläche der Kristalle bzw. Flüssigkeiten bestimmt.

3. An Hand neuen experimentellen Materials wird gezeigt, daß die Stefan'sche Zahl bei reinen Stoffen, die in Dämpfen und Flüssigkeiten gleich stark assoziiert sind, etwa gleich 3 ist. Höhere Werte bei solchen Stoffen, welche in der Flüssigkeit wesentlich stärker assoziiert sind als in Dämpfen werden bei Beachtung der Entassoziationsarbeit ebenfalls auf die Werte von etwa 3 reduziert.

4. Bei den flüssigen Mischungen sind ähnlich wie bei der Erscheinung der isomorphen Vertretbarkeit in Kristallen, die Radienquotienten zu beachten, von denen die Koordinationszahl abhängt.

5. Es wird auf eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten hingewiesen.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme, XIX/10.

Kapillarer Gegendruck, Kapillarweite und Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme (Theoretischer Teil).

Von Erich Manegold, Karl Solf und Erich Albrecht (Dresden).

(Eingegangen am 27. Mai 1940)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Serie wurden — auf Grund stereometrischer Betrachtungen — der mittlere freie Querschnitt und die mittlere Kanallänge in verschiedenen Kugelpackungen berechnet und für die spezifische Durchlässigkeit dieser Packungen Formeln abgeleitet, in die außer einer zahlenmäßig angebbaren Strukturkonstanten nur der mittlere freie Querschnitt bzw. das Quadrat des Kugelradius eingeht.

$$D d \eta = b\,\overline{A}\ \text{qcm, bzw.}$$
$$D d \eta = a\,R^2\ \text{qcm.}$$

Die Berechnung der Kapillarweite aus der Durchlässigkeit eines Kapillarsystems für Flüssigkeiten oder Gase, der immer das Hagen-Poiseuille-Gesetz oder ein ähnliches zugrunde liegt, beruht stets auf bestimmten Voraussetzungen über die Querschnittsform der durchströmten Kanäle und über ihre Orientierung innerhalb der als undurchdringlich angesehenen Wandsubstanz.

Wir wenden uns jetzt einer Bestimmungsmethode der Kapillarweite zu, bei der — unabhängig von jeder Kanalorientierung — nur über die Querschnittsform eine bestimmte Voraussetzung gemacht werden muß: Es handelt sich um die Ermittlung der Kapillarweite nach der bekannten Cantor-Barus-Bechhold'schen Methode des „Maximalen Blasendrucks".

Über diese Methode sind in den letzten Jahren einige wertvolle Arbeiten erschienen, die ihre Anwendbarkeit in kritischer Weise prüfen, wesentliche Ergänzungen bringen und sie zur Ermittlung der Verteilungskurve der Kapillarweiten benutzen.

Die große Bedeutung, die dadurch diese Methode nicht nur für die Erforschung des Aufbaus der Kapillarsysteme, sondern auch für das Studium des Durchtritts einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillar-

systeme erhalten hat, läßt es nützlich erscheinen, die in der Literatur vorliegenden verschiedenen Formen ihrer mathematischen Behandlung in einem einheitlichen Formelsystem zusammenzufassen, einige vorhandene Lücken auszufüllen und ihre Anwendungsgrenzen abzustecken.

Diesen Zwecken dient der vorliegende theoretische Teil dieser Arbeit.

I. Kapillarer Gegendruck und Kapillarweite.

1. Die Grundgleichungen.

Taucht man eine genügend lange Kapillare vom zirkularen Querschnitt $r^2\pi$ qcm (Pore) in eine benetzende Flüssigkeit, so steigt der Meniskus in der Kapillare empor, bis er eine bestimmte Gleichgewichtshöhe h_{max} cm erreicht hat.

Für dieses Gleichgewicht gilt bekanntlich die Beziehung:

$$h_{max} \cdot \varrho = \frac{2 \cdot \sigma}{981\, r} \text{ g/qcm.} \qquad \text{(I)}$$

σ = Oberflächenspannung bei der Versuchstemperatur in Dyn/cm; ϱ = spez. Gewicht der Flüssigkeit in g/ccm bei der Versuchstemperatur.

Besitzt die Kapillare einen rechteckigen Querschnitt (Spalte), dessen Breite 2β cm klein ist verglichen mit der Spaltlänge, so lautet die obige Beziehung:

$$h_{max} \cdot \varrho = \frac{\sigma}{981\, \beta} \text{ g/qcm.} \qquad \text{(II)}$$

Kapillaren mit elliptischem oder ovalem Querschnitt müssen sich zwischen diesen beiden Grenzfällen einordnen.

2. Die Bestimmung der Oberflächenspannung.

Die beiden Grundgleichungen geben die Möglichkeit, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen Luft oder die Grenzflächenspannung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten nach 2 verschiedenen Methoden zu berechnen:

Methode 1: Man mißt die maximale Steighöhe in der porenförmigen bzw. spaltförmigen Kapillare von bekannter Kapillarweite und berechnet nach I bzw. II die Oberflächenspannung.

Methode 2: Man bestimmt den kleinsten äußeren Druck, mit dem man den Meniskus der in die Kapillare eingedrungenen Flüssigkeit belasten muß, um ihn völlig aus der Kapillare herauszudrücken.

Da dieser minimale äußere Druck (p_{min}) offenbar zahlenmäßig identisch ist mit dem maximalen kapillaren Gegendruck $h_{max} \cdot \varrho$, so kann man ihn in die obigen Gleichungen einsetzen und σ berechnen.

Während die erste Methode Kapillaren voraussetzt, deren Länge größer als die maximale Steighöhe ist, kann man nach der zweiten Methode beliebig kurze Kapillarstücke verwenden, deren Länge verschwindend klein sein kann, verglichen mit der maximalen Steighöhe.

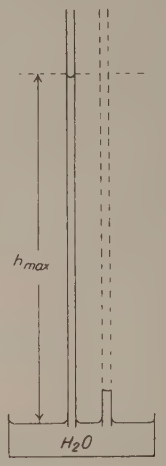


Fig. 1

Nach diesen Methoden wurden zuerst von Cantor und seinen Schülern[1]) die Ober- und Grenzflächenspannungen für zahlreiche Flüssigkeiten und Flüssigkeitspaare ermittelt.

Bei der Anwendung der Methode des „Kapillaren Gegendrucks" oder des „Maximalen Blasendrucks" beschreibt Cantor einige Beobachtungen, die für uns später von Bedeutung sein werden:

„Die Spitze der Kapillare muß ziemlich tief unter den Spiegel des Quecksilbers tauchen, da sonst der maximale Druck nie erreicht wird. Vermutlich haftet eine Luftschicht an der äußeren Wand und gestattet der Luft, aus dem Inneren zu entweichen. Wenn aber das Rohr tief genug versenkt ist, wird diese Schicht vom Quecksilber durchschnitten, und man erhält ganz konstante übereinstimmende Zahlen. Dagegen gelingt es nicht, die Kapillarkonstante des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten auf diese Weise zu bestimmen. Wenn das Rohr einmal feucht geworden ist, fließt die Flüssigkeit schon bei geringem Überdruck aus, weil eben die an der Außenwand haftende Schicht vom Quecksilber nicht verdrängt wird."

3. Die Bestimmung der Kapillarweite.

a) Die Beobachtungen und Messungen von C. Barus[2]). Barus war der Erste, der

[1]) M. Cantor, Über Capillaritätskonstanten, Wied. Ann. **47**, 399 (1892); R. Feustel, Über Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen, Ann. Physik **16**, 61 (1905).

[2]) C. Barus, Remarks an Collodial Silver, Amer. J. Sci. **48**, 451 (1894).

die obigen Grundgleichungen zur Bestimmung von Kapillarweiten benutzte.

Er schreibt:

"In the endeavor to pass compresses air trough a wet porous porcelain septum into water I was struck by the magnitude of the pressures necessary. Supposing I waited long enough to insur the transpiration of liquid, no flow of gas through the septum occured for pressure excesses of even above 100 ibs. excepting at isolated points which were obviously the seat of fissures. Now let T be the surface-tension of water in dynes per linear centimeter, α the angle of capillarity, r the mean radius of the pores of the septum, and x the pressure of the gas in atmospheres. Then (very nearly)

$$10^6 \, x \, \pi r^2 = 2 r \pi \, T \cos \alpha$$

$$r = \frac{2 \, T \cos \alpha}{x \, 10^6} .$$

If therefore in the above experiment $x = 8$ atm. $T = 71$. $\cos \alpha = 1$ (say for the superior limit is in question)

$$r = 18 \cdot 10^{-6} \text{ cm."}$$

Weitere Messungen scheinen von Barus nicht ausgeführt worden zu sein. Die konsequente Anwendung dieser Methode auf viele filtertechnische Probleme (Kapillarweite und Teilchengröße) und ihr Ausbau in experimenteller wie theoretischer Hinsicht erfolgte durch H. Bechhold und seine Mitarbeiter.

b) Die Untersuchungen von Bechhold und seinen Mitarbeitern. Das Prinzip der von Bechhold[3]) und Mitarbeitern ursprünglich benutzten Meßanordnung ist in der Fig. 2 schematisch dargestellt:

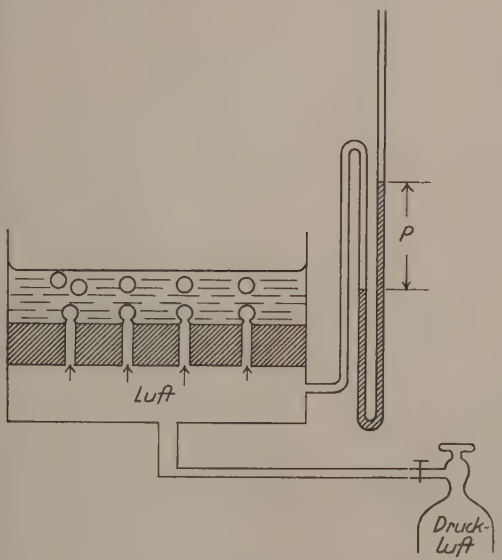


Fig. 2

Es wird der kleinste Luftdruck gemessen, der gerade ausreicht, um das Wasser aus dem Kapillarsystem des Filters herauszudrücken. Man erkennt den Durchtritt der Luft an dem Aufsteigen von Luftbläschen.

Da das Filter im allgemeinen ein polykapillares Hohlraumsystem besitzt, so erfolgt der Luftdurchtritt nicht schlagartig durch sämtliche vorhandenen Kapillaren, sondern zunächst gasen die gröbsten Kapillaren. Erhöht man den Druck, so wird auch in engeren Kapillaren der kapillare Gegendruck überwunden und die Zahl der aufsteigenden Luftblasen vermehrt sich. Mit wachsendem Luftdruck überwindet man schließlich den Gegendruck auch in den feinsten Kapillaren, so daß von diesem optimalen Druck ab das gesamte Kapillarsystem des Filters für den Durchtritt der Luft geöffnet ist. Der äußere Druck hat von diesem optimalen Wert ab keinen kapillaren Gegendruck mehr zu überwinden, sondern er wird ausschließlich — dem Hagen-Poiseuille-Gesetz entsprechend — zur Überwindung des Reibungswiderstandes und zur Aufrechterhaltung der Strömungsgeschwindigkeit verbraucht.

Die einzige quantitative Angabe, die man aus diesen Messungen machen kann, ist zunächst keine andere als sie schon von Barus gemacht wurde:

Der minimale Druck p_{min} liefert — unter Verwendung der Grundgleichungen I bzw. II — die Kapillarweite für die im Filter vorhandenen gröbsten Kapillaren:

$$r_{max} = \frac{2 \cdot \sigma}{981 \, p_{min}} \text{ cm} \quad p = \text{g/qcm} \qquad (1)$$

oder

$$= \frac{2 \cdot \sigma}{1{,}013 \cdot 10^6 \, p_{min}} \text{ cm} \quad p = \text{Atm.}$$

$$\beta_{max} = \frac{\sigma}{981 \, p_{min}} \text{ cm} \qquad (2)$$

oder

$$= \frac{\sigma}{1{,}013 \cdot 10^6 \, p_{min}} \text{ cm.}$$

Daraus folgt:

$$r_{max} = 2 \, \beta_{max} .$$

Diese einfache Beziehung gestattet stets eine Angabe über die beiden Grenzfälle der Kapillarweite, wenn man sich nicht entscheiden

[3]) H. Bechhold, Durchlässigkeit von Ultrafiltern, Z. physik. Chem. **64**, 328 (1908); H. Bechhold und R. Schnurmann, Die Ermittlung der Porenweite keramischer Filter durch die Systeme Luft—Flüssigkeit und Flüssigkeit—Flüssigkeit, Z. physik. Chem. Abt. A **142**, 1 (1929); H. Bechhold, M. Schlesinger und K. Silbereisen, Porenweite von Ultrafiltern, Kolloid-Z. **55**, 172 (1931).

kann, welcher Querschnittsform der Vorzug zu geben ist.

Die alleinige Kenntnis der maximalen Kapillarweite in dem gesamten Kapillarweiten-Spektrum eines polykapillaren Hohlraumsystems erscheint zunächst als ein recht mageres Ergebnis, dessen Bedeutung für bakteriologische Arbeiten jedoch von Bechhold frühzeitig erkannt wurde. (Sterilisation durch Filtration.)

„Die maximalen Poren besitzen ausschlaggebende Wichtigkeit bei der Filtration lebender, vermehrungsfähiger Keime, wo das Filtrat schon bei Übertritt eines einzigen Keims als infiziert gelten muß und eine Infektion vermitteln kann."

Die unter diesem Gesichtspunkt ausgeführten Untersuchungen führten — hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methode — sehr bald zu einer Grenze:

Die Größe des minimalen Druckes überschritt bei vielen Kapillarsystemen die mechanische Festigkeit, so daß sie zerbrachen oder zu stark komprimiert wurden.

Hier setzte nun das Bestreben ein, den hohen σ-Wert des Wassers zu vermindern, um durch Herabsetzung des kapillaren Gegendruckes auch den Zahlenwert für p_{min} zu verringern: einerseits zwecks Schonung des Kapillargefüges vor zu starker mechanischer Beanspruchung, anderseits zwecks Verschiebung der Vermeßbarkeit der gröbsten Kapillaren zu kleineren Absolutwerten.

Folgende Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitspaare fanden Anwendung:

	Oberflächenspannung
Wasser—Luft	$\sigma = 73$ dyn/cm
Isobutylalkohol—Luft . . .	23 „
Äthyläther—Luft	16 „
Tetrachlorkohlenstoff—Luft	25,7 „
	Grenzflächenspannung
Wasser—Isobutylalkohol .	1,8 „

Grabar und Nikitine[4]) gehen mit der Grenzflächenspannung noch weiter herunter, indem sie durch Auflösung eines dritten Stoffes die Grenzflächenspannung zweier Flüssigkeiten beliebig weit verringern:

Beispiel: Es werden gemischt:

4 Volumen dest. Wasser
5 Volumen Isobutylalkohol } $\sigma = 0{,}8$ dyn/cm (20—23°)
1 Volumen Methylalkohol

25 Volumen dest. Wasser
15 Volumen Isobutylalkohol } $\sigma = 0{,}35$ dyn/cm (18,7—24°)
7 Volumen Methylalkohol

(Die σ-Werte wurden mit der Torsionswaage gemessen.)

Die Flüssigkeiten werden durch Schütteln im Scheidetrichter gegenseitig gesättigt und 48 Stunden lang der Entmischung ausgesetzt.

Das betreffende Kapillarsystem wird dann mit der besser benetzenden Flüssigkeit durchtränkt (indem diese 1 Stunde lang hindurchfiltriert) und 15 Stunden lang unter dieser Flüssigkeit aufgehoben. Vor Versuchsbeginn wird die Filtration noch einmal wiederholt. Hierauf kommt das auszumessende Filter in die Druckapparatur, und es wird der Druck bestimmt, bei dem die ersten Tropfen der schlechter benetzenden Flüssigkeit durch das Filter hindurchtreten.

Wegen der Benetzungshysterese wird von Bechhold und Mitarbeitern besonders empfohlen, „genügend ausgiebig zu tränken und genügend schnell zu messen".

Nimmt man mit Bechhold als obere Grenze des zulässigen Druckes 2 Atmosphären an, so beträgt die untere Grenze der vermeßbaren Poren:

bei Verwendung der Grenzfläche:

Wasser—Luft	$= 73$ dyn/cm	$r_{min} = 0{,}72\ \mu$
Isobutylalkohol—Luft .	$= 23$ „	$= 0{,}23\ \mu$
Isobutylalkohol—Wasser	1,8 „	$= 0{,}018\ \mu$
Isobutylalkohol—Methylalkohol—Wasser	0,35 „	$= 0{,}0035\ \mu$ $= 3{,}5\ m\mu$

Es zeigte sich jedoch, daß die an die Verminderung des σ-Wertes geknüpften Erwartungen zunächst nicht zutrafen:

„Der zum Durchtritt einer Blase nötige Druck wurde zwar für Flüssigkeitspaare niedrigerer Grenzflächenspannung geringer, aber längst nicht im selben Maße wie nach der Cantor-Formel zu erwarten war, also nicht der Grenzflächenspannung proportional."

Diese Feststellungen veranlaßten Schlesinger, den Mechanismus des Durchtritts der Phasengrenze (Meniskus) durch eine Einzelpore eingehend und kritisch zu untersuchen, wobei ihn vor allem die Rolle des Reibungswiderstandes bei der Messung der maximalen Kapillarweite interessierte. Es gelang ihm, den Durchtritt mathematisch zu formulieren und die Austrittszeit zu berechnen. Gleichzeitig gestatten die Formeln eine Berechnung der Porenlänge, die bislang der Berechnung nicht zugänglich war.

Von nicht geringerer Bedeutung war die Weiterentwicklung der Methode durch Erbe[5]) einerseits und Grabar und Nikitine[4]) anderseits:

Erbe schuf die lang entbehrten Grundlagen zur Ermittlung der Verteilungskurve der Kapillarweite in Kapillarsystemen, deren mathematische Behandlung von Grabar und Nikitine verfeinert wurde.

Die Methode des kapillaren Gegendrucks, die von Barus-Bechhold ursprünglich nur zur Vermessung der gröbsten Kapillaren eines polykapillaren Hohlraumsystems verwendet werden konnte, kann heute zur Ermittlung der prozen-

[4]) P. Grabar und S. Nikitine, Sur le diamètre des pores des membranes en collodion utilisées en ultrafiltration, J. Chim. physique **33**, 721 (1936).

[5]) F. Erbe, Die Bestimmung der Porenverteilung nach ihrer Größe in Filtern und Ultrafiltern, Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).

tualen Verteilung der Kapillaren auf das gesamte Spektrum der Kapillarweite mit Erfolg benutzt werden.

II. Der Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch eine Einzelkapillare und durch ein Kapillarsystem.

1. Die von Schlesinger bzw. Erbe ausgeführten Berechnungen.

a) Die Problemstellung. Das hier interessierende Problem läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Der für die Berechnung der Kanalweite in die Gl. 1 bzw. 2 einzusetzende Druckwert ist offenbar mit dem Zahlenwert desjenigen Druckes identisch, der gerade ausreicht, um dem kapillaren Gegendruck das Gleichgewicht zu halten. Bei einer geringen Überschreitung dieses Gleichgewichtsdruckes wird die Phasengrenze in den Kanal hineingedrückt. Je nach der Größe des zu überwindenden Reibungwiderstandes wandert sie mehr oder weniger schnell durch den Kanal hindurch, um nach einer bestimmten Zeit das andere Ende der Pore bzw. des Spaltes zu erreichen.

α) Wenn das beginnende Hineinwandern der Phasengrenze in den Kanal einwandfrei beobachtet werden könnte, so brauchten wir nur den dazu ausreichenden „Eintrittsdruck p_E" an einem Manometer abzulesen und ihn in die Gleichung einzusetzen. Sein Zahlenwert würde mit genügender Genauigkeit die Größe des kapillaren Gegendrucks kennzeichnen.

Unter diesen Umständen wäre die Berechnung der Kapillarweite nach Gl. 1 bzw. 2 kein Problem.

β) Ist das Hineinwandern der Phasengrenze in den Kanal nicht zu beobachten, wohl aber der Augenblick ihres Erscheinens am anderen Kanalende, so wird die Sachlage schon etwas schwieriger.

Bezeichnen wir den in diesem Augenblick am Manometer abgelesenen Druck als „Austrittsdruck p_A", so wird im allgemeinen der Austrittsdruck p_A größer als der Eintrittsdruck p_E sein, da ja der äußere Druck nicht nur den kapillaren Gegendruck ($= p_E$), sondern zusätzlich noch den Reibungswiderstand bei der Verschiebung der Phasengrenze durch die gesamte Länge des Kanals zu überwinden hat.

Unter Verwendung dieses Austrittsdruckes würde die Gl. 1 bzw. 2 zu kleine Porenradien bzw. Spaltbreiten liefern. Könnte man jedoch beim Erscheinen der Phasengrenze auf der Austrittsseite des Kanals den Druck p_A solange herabsetzen, bis die beobachtete Bewegung der Phasengrenze wieder zum Stillstand kommt, so wäre der jetzt abgelesene Manometerdruck ohne weiteres als wahrer Gleichgewichtsdruck zur Berechnung der Kanalweite zu verwenden.

(Hierauf beruht — im Prinzip — die Messung der Oberflächenspannung mit Hilfe des bekannten Kapillarimeters nach Cassel. Hier ist der Durchmesser der Glaskapillare bekannt und die Oberflächenspannung unbekannt.)

γ) Die bislang gebräuchlichen Methoden messen aber weder den Eintrittsdruck p_E, noch den Austrittsdruck p_A, sondern schreiben die Ablesung desjenigen Druckes vor, den das Manometer beim Erscheinen der ersten „sichtbaren" Blase oder des ersten „sichtbaren" Tropfens anzeigt. Dieser Druck sei mit p_B bezeichnet.

Er muß immer größer sein als der Austrittsdruck, da nicht nur das Heranwachsen der Blase bis zur „sichtbaren" Größe die Aufrechterhaltung einer Strömung verlangt, sondern auch die Krümmung der Blase einen kapillaren Gegendruck hervorruft, der vom äußeren Druck zu überwinden ist.

Je kleiner der Drucküberschuß p_B—p_A ist, desto langsamer wächst die Blase und desto größer wird die Wartezeit (t_B), bis die Blase sichtbar wird (Blasenbildungszeit), aber desto kleiner wird natürlich auch der Fehler, den man unter Verwendung des Druckes p_B bei der Berechnung der Kanalweite nach Gl.1 bzw. 2 macht.

Man könnte auch hier nach dem Durchtritt der ersten Blase den äußeren Druck wieder soweit senken, daß die Strömung zum Stillstand gebracht wird. Der jetzt abgelesene Manometerdruck wäre dann nur um den geringfügigen kapillaren Gegendruck der sichtbaren Blase größer als der wahre Gleichgewichtsdruck.

Schlesinger bemerkt hierzu:

„Das eben genannte Verfahren läßt sich aber auf Filtermessungen nicht übertragen. Einerseits sind nämlich oft — insbesondere bei Verwendung von Flüssigkeitspaaren — die Strömungen so gering, daß man ein Aufhören der Strömung, nachdem sie einmal begonnen hatte, nicht scharf erkennen konnte. Aber selbst wenn man Luft durch weite Filter strömen läßt, findet man beim Senken des Druckes niemals ein Aussetzen des Durchtritts bei einem gut definierten Druckwert, sondern die Strömung hält, immer schwächer werdend, spurenweise selbst bis zum völligen Ausschalten des Druckes an. Ob dieses Verhalten auf Eigentümlichkeiten der Benetzung, auf Verdrängungserscheinungen beruht oder auf der Ausbildung von Druckreserven in Filterhohl-

räumen, müssen wir dahingestellt sein lassen. Jedenfalls bleibt für die Ausführung der Filtermessung keine andere Wahl, als den Druck solange ansteigen zu lassen, bis eben ein Durchtritt bemerkbar wird, und den Wert, bei dem dies eintritt, zur Berechnung der Porenweite zu verwenden."

Durch mikroskopische Beobachtung des Blasendurchtritts muß sich natürlich der Fehler verkleinern, aber nicht beheben lassen. Das Problem verdichtet sich deshalb zu folgenden Fragestellungen: Wie groß ist die Zeit, die die Phasengrenze unter verschiedenen Versuchsbedingungen zum Durchwandern der Kanallänge gebraucht? Wie lange muß man warten, bis sich eine sichtbare Blase bildet?

Mit diesen beiden Fragestellungen, die von Schlesinger bzw. von Erbe behandelt wurden, wollen wir uns jetzt näher beschäftigen.

b) Die Berechnungen Schlesinger's (vgl. Fig. 3). Eine beliebig gekrümmte Pore von der Länge l cm und dem Radius r cm verbindet 2 nicht mischbare Flüssigkeiten (oder ein Gas und eine Flüssigkeit), deren Viskositätskoeffizienten η_1 und η_2 betragen.

Die Grenzflächenspannung hat den Wert σ Dyn/cm.

Die Pore ist anfangs völlig mit der Phase I gefüllt.

In der Phase I herrscht während des Versuches stets der Überdruck $p = 0$, während er in der Phase II mit der konstanten Geschwindigkeit $dp/dt = a$ Dyn/qcm sec von $p = 0$ aus ansteigt. Sobald dieser äußere Druck den Wert

$$p_E = a\,t_E \qquad (3)$$
$$= \frac{2\sigma}{r}$$

erreicht hat, ist er genau so groß wie der kapillare Gegendruck. Bei geringster Überschreitung dieses Druckes muß die Phasengrenze in die Pore hineinwandern.

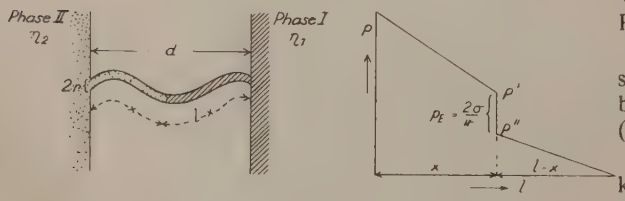


Fig. 3

Nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz ergibt sich für das in der Zeit dt eintretende Volumen der Phase II:

$$dv = \frac{r^4 \pi\,(p - p')\,dt}{8\,\eta_2 \cdot x}$$

und für das austretende Volumen der Phase I:

$$dv = \frac{r^4 \eta_1\,(p'')\,dt}{8\,\eta_1 (l - x)}.$$

Kombiniert man diese beiden Gleichungen mit den Beziehungen:

$$p_E = p' - p'' = \frac{2\sigma}{r},$$
$$dv = r^2 \pi \cdot dx \quad \text{und}$$
$$p = a\,t,$$

so erhält man:

$$8\,\eta_1\,l\,dx + 8\,(\eta_2 - \eta_1)\,x\,dx = r^2\,a\,t\,dt - 2\,r\sigma\,dt.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert sofort die gesuchte Beziehung zur Berechnung der Austrittszeit t_A in sec, wenn folgende Integrationsgrenzen eingehalten werden:

Hinsichtlich t: von $t = t_{E'} = 2\sigma/ar$ bis $t = t_A$; x: von $x = 0$ bis $x = l$.

$$t_A = \frac{2\sigma + l\sqrt{8\,a\,(\eta_1 + \eta_2)}}{a\,r} \text{ sec} \qquad (4)$$

vom Versuchsbeginn an gerechnet.

In dieser Zeit ist der äußere Druck am Manometer angewachsen auf den Wert:

$$p_A = a\,t_A \text{ Dyn/qcm} \qquad (5)$$
$$= \frac{2\sigma}{r}\left(1 + \underbrace{\frac{2\,l}{\sigma}\sqrt{\frac{a\,(\eta_1 + \eta_2)}{2}}}_{\text{dimensionslos}}\right) \text{Dyn/qcm}$$

oder

$$= \frac{2 \cdot \sigma}{1{,}013 \cdot 10^6 \cdot r}\left(1 + \frac{2\,l}{\sigma}\sqrt{\frac{a\,(\eta_1 + \eta_2)}{2}}\right) \text{Atm/qcm.}$$

Wenn es gelingt, bei gegebener Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes (a), die Austrittszeit (t_A) genau zu bestimmen, so kann man die beiden Unbekannten „Porenradius" und „Porenlänge" aus Gl. 5 berechnen, indem man 2 Versuche — unter Einhaltung sonst gleicher Versuchsbedingungen — mit zwei verschiedenen Phasenpaaren nacheinander ausführt.

„Jetzt müssen wir uns noch darüber Rechenschaft zu geben versuchen, welche Zeit nunmehr bis zur Bildung eines eben sichtbaren Bläschens (Tröpfchens) der Phase II vergehen muß.

Ist diese Zeit so kurz, daß während derselben keine praktisch in Betracht kommende Drucksteigerung erfolgt, so ist unsere Aufgabe mit der obigen Formel gelöst. Ist aber ein beträchtlicher Teil des bei Sichtbarwerden des ersten Bläschens abgelesenen Druckes durch diesen letzten Abschnitt des Vorganges bedingt, so ist eine exakte

Behandlung unmöglich, schon aus dem Grunde, daß hierzu die Größe des „eben sichtbaren" Bläschens nicht gut genug definiert ist. Wir wollen uns daher nur annähernd über die in Frage kommenden Zeiten orientieren."

Zur Berechnung der Blasenwachstumszeit (t_B—t_A) setzt Schlesinger den Eintrittsdruck $p_E = 2\sigma/r$ als treibenden Druck voraus, dann gilt nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz für ein Blasen- bzw. Tropfenvolumen

$$v = 5{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ ccm}$$

(Radius $x = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm) und für eine Porenlänge $l = 0{,}2$ cm

$$5{,}2 \cdot 10^{-7} = \frac{r^4 \pi (t_B - t_A)}{8 \eta_2 \cdot 0{,}2} \cdot \frac{2 \cdot \sigma}{r}.$$

Die nachfolgende neuberechnete Tabelle enthält die nach dieser sehr groben Näherungsformel berechneten (t_B—t_A)-Werte:

Tabelle I.

Phasenpaar	Porenradius r cm	Eintrittsdruck p_E Atm.	Blasen- bzw. Tropfenwachstumszeit (t_B—t_A) sec	Stunden
Luft—Isobutylalkohol . . .	$5 \cdot 10^{-4}$	0,091	0,0082	
$\sigma = 23$ dyn/cm.	2	0,227	0,13	
$\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen . . .	1	0,460	1,02	
(Luft)	0,5	0,910	8,25	
Wasser—Isobutylalkohol .	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,071	$5{,}9 \cdot 10^3$	1,64
$\sigma = 1{,}8$ dyn/cm	0,2	0,178	$9{,}2 \cdot 10^4$	25,5
$\eta_2 = 0{,}01$ Poisen	0,1	0,355	$7{,}3 \cdot 10^5$	202,3
(Wasser)	0,05	0,711	$5{,}9 \cdot 10^6$	1640,0

Aus diesen Daten zieht Schlesinger folgende Schlüsse:

Bei Verwendung von Luft als zweite Phase können Einzelkapillaren bis zu Durchmessern von 1—2 μ nach der Methode des kapillaren Gegendrucks vermessen werden, denn die Zeit des Blasenwachstums (t_B—t_A) beträgt hier höchstens einige Sekunden. Aus diesem Grunde kann man den Druck beim Erscheinen der ersten Blase p_B mit dem Austrittsdruck p_A identifizieren und die Berechnung des Porenradius nach der Gl. (5) durchführen.

„Einzelkapillaren, deren Durchmesser wesentlich unter 1 μ liegt, zu messen, ist so unmöglich, selbst bei Benutzung von Luft, geschweige denn bei Verwendung einer Flüssigkeit als zweite Phase. Denn, wenn auch die in der Tabelle angegebenen Zeiten durch das weiter fortschreitende Ansteigen des Druckes abgekürzt werden, so wird anderseits aus eben diesem Grunde der bei Sichtbarwerden des ersten Tröpfchens abgelesene Druck stets bedeutend, ja um ein Vielfaches höher sein als der in Formel 5 vorausgesetzte. Wegen der völlig unsicheren Definition des „dem Auge eben bemerkbaren" Bläschens kann dieser Druck überhaupt nicht mehr die Grundlage einer quantitativen Berechnung bilden. Übrigens zeigt ein Blick auf die Tabelle, daß z. B. für einen Durchmesser von 0,1 μ bei einem Drucke, der das 100fache des Cantor'schen, nämlich 70 Atmosphären beträgt, noch immer fast ein Tag erforderlich wäre, um die Bildung eines einzigen sichtbaren Wassertröpfchens zu ermöglichen."

γ) Die Länge der Poren berechnet sich nach Gl. 5 für eine Chamberlandkerze auf das 3fache und für Filtermembranen auf das 5- bis 10fache der Filterdicke.

„Siebversuche an Gebilden, die wir auf anderen Wegen nachmessen konnten, insbesondere an Bakterien, haben ergeben, daß ein Porendurchmesser 8—15mal größer sein muß als der betreffende Keim, um ihn durchzulassen. Dieses Mißverhältnis wird weniger verwunderlich, wenn man die großen Porenlängen berücksichtigt:

Man kann sich unschwer vorstellen, daß an den vielfachen Biegungen und Knicken des gewundenen Weges, den die Pore durch das Filter nehmen muß, auch Gebilde hängen bleiben, deren Größe nur ein Bruchteil des Porendurchmessers beträgt."

c) Die Berechnungen Erbe's. Im Gegensatz zu Schlesinger arbeitet Erbe nicht mit einem linear mit der Zeit ansteigendem, sondern mit einem konstanten äußeren Druck. Um dies äußerlich hervorzuheben, werden die charakteristischen Größen mit einem Stern gekennzeichnet.

Wir betrachten wieder eine Pore vom Radius r und der Porenlänge l, die mit der Phase I gefüllt ist. Beträgt der äußere Druck auf die Phase II $p_E = 2\sigma/r$ dyn/qcm, so setzt sich der Meniskus noch nicht in Bewegung, erst bei einem endlichen Überdruck (p—p_E) dringt der Meniskus mit endlicher Geschwindigkeit in die Pore ein.

Wie groß ist nun die Austrittszeit (t_A*) sec, die wir warten müssen, bis bei dem konstanten Überdruck (p—p_E) der Meniskus die gesamte Porenlänge l cm durchwandert hat?

Setzt man das Volumen der Pore $= v_P$ ccm und den mittleren Viskositätkoeffizienten

$$\frac{\eta_1 + \eta_2}{2},$$

so gilt nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz:

$$v_P = \frac{r^4 \pi (p - p_E) t_A^*}{8 l \frac{(\eta_1 + \eta_2)}{2}}.$$

Unter Berücksichtigung von $v_P = r^2 \pi l$ ergibt sich:

$$t_A^* = \frac{4 l^2 (\eta_1 + \eta_2)}{r^2 (p - p_E)} \text{ sec.}$$

Gibt man den konstanten Überdruck $(p - p_E)$ in Prozenten des Eintrittsdruckes $p_E = 2\sigma/r$ an, so gilt:

$$\Delta = \frac{(p - p_E) 100}{p_E}$$

$$(p - p_E) = \frac{\Delta 2\sigma}{100 r}$$

$$t_A^* = \frac{200 l^2 (\eta_1 + \eta_2)}{\Delta r \cdot \sigma} \text{ sec.} \qquad (6)$$

Um eine Vorstellung von der Größe der Austrittszeit zu bekommen, gibt Erbe folgendes Beispiel an:

Die beiden Phasen seien Wasser und Isobutylalkohol:

$\eta_1 = 0{,}01$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}03$ „
$\sigma = 1{,}8$ dyn/cm

Der Porenradius sei $r = 10^{-5}$ cm und die Porenlänge sei $l = 0{,}1$ cm.

Die Gl. 6 geht dann über in:

$$t_A^* = 4440/\Delta \text{ sec} \quad \text{oder}$$
$$= 74/\Delta \text{ Minuten.}$$

Bei einem Überdruck von 1 Proz. ($\Delta = 1$) beträgt die Wartezeit $t_A^* = 74$ Min.; bei einem Überdruck von 10 Proz. ($= 10$) beträgt die Wartezeit $t_A^* = 7{,}4$ Min.

„Das bedeutet folgendes: Wenn ich in dem angegebenen Beispiel die Strömung messe, die sich nach 74 Minuten eingestellt hat, so messe ich in Wirklichkeit diejenige Strömung, die einem um 1 Proz. niedrigeren Druck entspricht, ein sicher zu vernachlässigender Fehler. Warte ich dagegen nur 7,4 Minuten, so messe ich eine Strömung, die einem um 10 Proz. niedrigeren Druck entspricht.

Aus der angegebenen Formel ist ersichtlich, daß die Wartezeiten dem Quadrat der Porenlänge direkt und der Porenweite umgekehrt proportional sind."

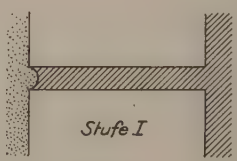
Diesen grundlegenden Formulierungen Schlesinger's und Erbe's ist im Prinzip durchaus zuzustimmen. Die einzigen Bedenken beziehen sich nur auf die Berechnung der Blasenwachstumszeit (t_B—t_A). Hier setzt Schlesinger als treibenden Druck den Eintrittsdruck p_E in Rechnung, was sicherlich — wie der Verfasser auch andeutet — nur eine grobe Annäherung sein kann, denn wenn der Druck mit konstanter Geschwindigkeit kontinuierlich ansteigt, so muß er beim Erscheinen der ersten Blase den Eintrittsdruck sicherlich überschritten haben. Die Blasenbildungszeiten müssen demnach in Wirklichkeit kleiner sein, als sie von Schlesinger überschlagsmäßig berechnet wurden. In der Überzeugung, daß die von Barus-Bechhold entwickelte und von Schlesinger und Erbe weiter ausgebaute Methode für die Erforschung der Kapillarsysteme noch von großer Bedeutung sein wird, erschien es uns der Mühe wert, durch genauere Berechnungen noch einmal ihre Anwendungsgrenzen zu überprüfen. Hierüber handelt der nächste Abschnitt.

2. Die Weiterführung der Theorie.

a) Berechnung der Blasenbildungszeit. Um die Berechnungen auf klaren Grundlagen aufzubauen, wollen wir den bei kontinuierlichem Druckanstieg sich abspielenden Vorgang bis zum Erscheinen der ersten Blase bzw. des ersten Tropfens in 3 Stufen aufteilen und diese folgendermaßen schematisieren:

Stufe I (Eintritt). Druckanstieg bis zum Eintritt der Phase II in die mit der Phase I gefüllte Pore.

Zeitdauer: $t = 0$ bis $t = t_E$ sec.
Druckgrenzen: Zur Zeit $t = 0$ ist $p = 0$ dyn/qcm
Zur Zeit $t = t_E$ ist $p = p_E$
$= \text{at}_E$
$= \frac{2\sigma}{r}$.



In diesem Druckbereich muß der äußere Druck $p = 0$ bis auf den Zahlenwert des kapillaren Gegendrucks $p_E = 2\sigma/r$ ansteigen. Beim geringsten Überschreiten dieses Grenzwertes wandert die Phasengrenze in die Pore hinein.

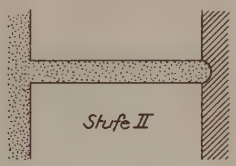
Stufe II (Austritt). Druckanstieg bis zum Austritt der Phasengrenze aus dem anderen Ende der Pore.

Zeitdauer: $t = t_E$ bis $t = t_A$ sec.
Druckgrenzen: Zur Zeit $t = t_E$ ist $p = p_E$
$= a t_E$
$= \frac{2\sigma}{r}$.

Zur Zeit $t = t_A$ ist $p = p_A$
$= a t_A$

Nach Gl. 5 ist

$$p_A = \frac{2\sigma}{r}\left(1 + \frac{2l}{\sigma}\sqrt{a(\eta_1 + \eta_2)/2}\right).$$

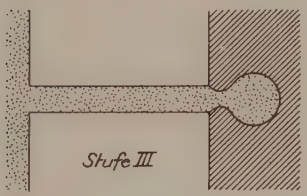


In diesem Druckbereich erfolgt die Wanderung der Phasengrenze durch die Pore. Überwindung des Reibungswiderstandes.

Stufe III (Blasen- bzw. Tropfenbildung). Druckanstieg bis zur Bildung einer sichtbaren Blase bzw. eines sichtbaren Tropfens:

Zeitdauer: $t = t_A$ bis $t = t_B$ sec.
Druckgrenzen: Zur Zeit $t = t_A$ ist $p = p_A$
$= a t_A$ (Gl. 5).

Zur Zeit $t = t_B$ ist $p = p_B$
$= a t_B$



In diesem Druckbereich erfolgt die Bildung der sichtbaren Blase. Der äußere Druck muß den Reibungswiderstand in der Pore und den durch die Krümmung der Blase bedingten kapillaren Gegendruck überwinden.

Für die Stufe I und II sind die Druckgrenzen durch die Gleichungen:

$$p = 0$$

$$p = p_{E'} = a t_{E'} = \frac{2\sigma}{r}$$

$$p = p_{A'} = a t_{A'} = \frac{2\sigma}{r}\left(1 + \frac{2l}{\sigma}\sqrt{a(\eta_1 + \eta_2)/2}\right)$$

eindeutig bestimmt.

Es fehlt jetzt nur noch eine Gleichung, die den äußeren Druck beim Erscheinen der Blase (p_B) explizite darstellt.

Um diese aufzufinden, gehen wir von folgendem Ansatz aus:

Es sei t ein Zeitpunkt innerhalb der Stufe III, dann ist das während des Zeitelements dt durch die Pore strömende Volumen der Phase II gegeben durch die Beziehung:

$$dv = \frac{r^4\pi}{8\eta_2 l}\left(p - \frac{2\sigma}{\varrho}\right)dt \qquad (7)$$

$$= \frac{r^4\pi}{8\eta_2 l}\left(at - \frac{2\sigma}{\varrho}\right)dt.$$

Hierin bezeichnet p den zur Zeit t herrschenden äußeren Druck und ϱ den zur Zeit t herrschenden Radius der kugelförmig angenommenen Blase (Tropfens).

Zwischen dem Blasenvolumen und dem Blasenradius besteht die Beziehung:

$$v = \frac{\pi}{3}\left[2\varrho^3 + \sqrt{\varrho^2 - r^2}\cdot(2\varrho^2 + r^2)\right], \qquad (8)$$

die in bezug auf ϱ vom 4. Grade ist und sich nicht eignet, um in Gl. 7 ϱ durch v auszudrücken.

Drückt man dv durch ϱ aus, so resultiert die Differentialgleichung:

$$\frac{r^4\pi}{8\eta_2 l}\frac{2\sigma}{\varrho} + \pi\left[2\varrho^2 + \frac{2\varrho^3 - \varrho\cdot r^2}{\sqrt{\varrho^2 - r^2}}\right]\frac{d\varrho}{dt} = \frac{r^4\pi}{8\eta_2 l}at. \qquad (9)$$

Diese Gleichung müßte gelöst, für ϱ ein bestimmter Zahlenwert eingesetzt und die zu diesem Wert gehörige Zeit t_B berechnet werden.

Dieser Weg ist mindestens umständlich[6]).

Man kann nun die Schwierigkeiten dadurch umgehen, daß man den äußeren Druck p auf alle Fälle so groß macht, daß der kapillare Gegendruck der Blase dagegen zu vernachlässigen ist, d. h. man muß den äußeren Druck so schnell ansteigen lassen, daß der Austrittsdruck at_A sehr viel größer als $2\sigma/r$ ist.

Wird somit der gesamte äußere Druck fast ausschließlich zur Überwindung des Reibungswiderstandes innerhalb der Pore verbraucht, so besteht für die Volumenzunahme der Blase die einfache Beziehung:

$$dv = \frac{r^4\pi p\,dt}{8\eta_2 l} \qquad (10)$$

$$= \frac{r^4\pi at}{8\eta_2 l}dt.$$

Die Integration zwischen den Grenzen $t = t_A$ und $t = t_B$ liefert sofort:

$$v = \frac{r^4\pi a}{8\eta_2 l}\frac{1}{2}(t_B^2 - t_A^2); \qquad (11)$$

$$- \frac{r^4\pi\cdot a}{8\eta_2 l}\cdot\frac{1}{2}[(t_B - t_A)^2 + 2t_A(t_B - t_A)].$$

Bezeichnet man die Blasenwachstumszeit $(t_B - t_A)$ durch Δt, so resultiert schließlich:

$$\Delta t = t_A\cdot\sqrt{1 + \frac{16\,v\,\eta_2 l}{r^4\pi a t_A^2}} - t_A \qquad (12)$$

[6]) Lohnstein, Zur Theorie des Abtropfens mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten durch Tropfversuche, Ann. Physik **20**, 237 (1906).

oder vom Versuchsbeginn an gerechnet (Blasenbildungszeit)

$$t_B = t_A \sqrt{1 + \frac{16\, v\, \eta_2\, l}{r^4 \pi\, a\, t_A^2}} \qquad (13)$$

oder

$$\frac{p_B}{p_A} = \sqrt{1 + \frac{16 \cdot v \cdot \eta_2 \cdot l}{r^4 \pi \cdot a \cdot t_A^2}}.$$

Damit ist die gesuchte Beziehung — allerdings unter Vernachlässigung des kapillaren Gegendrucks der Blase — gefunden.

b) Die Berechnung der Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes. Es fragt sich nun, wie schnell man den äußeren Druck ansteigen lassen muß, damit man den kapillaren Gegendruck der Blase gegen den Zahlenwert des Austrittsdruckes vernachlässigen kann. Wir wollen einmal annehmen, daß der Druck beim Erscheinen der Phasengrenze am Porenende

$$p_A = 11 \cdot \frac{2\sigma}{r}$$

betragen möge.

Wenn wir jetzt den kapillaren Gegendruck der Blase von der Größe $2\sigma/r$ vernachlässigen, so machen wir einen Fehler von 10 Proz.

Die zugehörige Anstiegsgeschwindigkeit des Druckes finden wir aus Gl. (5):

$$a = \left(\frac{p_A}{2\sigma/r} - 1\right)^2 \left(\frac{\sigma}{2l}\right)^2 \frac{2}{\eta_1 + \eta_2} \qquad (14)$$

$$= \frac{(10\,\sigma)^2}{(2\,l)^2} \frac{2}{(\eta_1 + \eta_2)} \text{ dyn/qcm sec.}$$

Rechnet man nach dieser Gleichung für verschiedene Phasenpaare die notwendige Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes für die Porenlänge $l = 0{,}01$ cm und $l = 10$ cm aus, so ergeben sich die a-Werte in der nebenstehenden Zahlentafel (Tabelle II).

Diese Daten zeigen, daß bei kurzen Kapillaren ($l = 0{,}01$ cm) die Anstiegsgeschwindigkeit außerordentlich groß sein muß, wenn der Austrittsdruck das 11fache des Eintrittsdrucks betragen soll und somit der durch Vernachlässigung des kapillaren Gegendrucks der Blase entstehende Fehler 10 Proz. des Austrittsdruckes ausmacht. Da jedoch die a-Werte mit dem Quadrat der Grenzflächenspannung und umgekehrt proportional dem Quadrat der Kapillarlänge abnehmen, so muß man mit abnehmender Grenzflächenspannung und wachsender Kapillarlänge sehr bald in einen Größenbereich für a gelangen, der sich experimentell ohne großen Aufwand verwirklichen läßt.

Für das Phasenpaar „Isobutylalkohol-Wasser" (= 1,8) und eine 10 cm lange Pore beträgt

Tabelle II.

Phasenpaar: Wasser—Luft:
$\sigma = 73$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}01065$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen
Isobutylalkohol—Luft:
$\sigma = 23$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen (n. Bechhold)
$\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen
Isobutylalkohol—Wasser:
$\sigma = 1{,}8$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}01065$ Poisen
Isobutylalkohol—Methylalkohol—Wasser (vgl. S. 246):
$\sigma = 0{,}35$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}01065$ Poisen

Porenlänge l cm	Phasenpaar	Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes a Atm./sec	Ampère
0,01 cm	Wasser—Luft	240000	$1{,}38 \cdot 10^8$
	Isobutylalkohol—Luft	6500	$3{,}73 \cdot 10^6$
	Isobutylalkohol—Wasser	31,6	$1{,}82 \cdot 10^4$
	Isobutylalkohol—Methylalkohol—Wasser	1,2	$6{,}9 \cdot 10^2$
10,00	Wasser—Luft	$2{,}4 \cdot 10^{-1}$	$1{,}38 \cdot 10^2$
	Isobutylalkohol—Luft	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	3,73
	Isobutylalkohol—Wasser	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}82 \cdot 10^{-2}$
	Isobutylalkohol—Methylalkohol—Wasser	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$

z. B. die erforderliche Anstiegsgeschwindigkeit des Druckes:

$a = 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ Atm./sec oder $3{,}26 \cdot 10^{-2}$ g/qcm sec,

während eine 0,01 cm lange Kapillare unter den gleichen Bedingungen eine 10^6mal so große Anstiegsgeschwindigkeit erfordert.

Bei diesen Rechnungen haben wir stillschweigend eine Voraussetzung gemacht, die in Wirklichkeit nicht zutrifft:

Der kapillare Gegendruck der Blase besitzt nicht während des gesamten Wachstums der Blase die Größe $2\sigma/r$, sondern dieser Wert bezieht sich nur auf den Zeitpunkt des Wachstums, in dem der Blasenradius mit dem Porenradius identisch wird. In allen anderen Wachstumspunkten ist der Krümmungsradius der Blase größer als r und demnach der kapillare Gegendruck kleiner als dieser Maximalwert, der nur in einem sehr kleinen Zeitintervall von dem äußeren Druck zu überwinden ist.

Nur in diesem verschwindend kleinen Zeitintervall würde unter den obigen Bedingungen der durch die Vernachlässigung des maximalen Gegen-

drucks entstandene Fehler 10 Proz. des Austrittsdruckes betragen.

Der durch Nichtberücksichtigung des kapillaren Gegendrucks wirklich entstandene Fehler ist vermutlich in allen praktischen Fällen so gering, daß man von seiner rechnerischen Berücksichtigung absehen kann.

Schlesinger äußert sich hierüber folgendermaßen:

„Der ‚maximale' Druck $2\sigma/r$ herrscht in der sich bildenden Blase nur in dem Augenblick, da ihr Radius jenem der Kapillare gleich ist, sowie die Blase wächst, nimmt der Oberflächendruck in derselben ab. Nur für einen verschwindend kleinen Bruchteil der Strömung ist also der Überschuß des Druckes im Behälter über den vollen Betrag $2\sigma/r$ maßgebend, und daher braucht dieser Überschuß nur sehr gering zu sein. Sowie die Blase wächst, befördert ein immer zunehmender Teil des Druckes, schließlich praktisch der ganze Druck, die Strömung. Erst, wenn die Blase abgerissen ist, wird zur Bildung einer neuen Blase für einen Augenblick wieder der ganze Druck zur Leistung von Oberflächenarbeit notwendig."

Um eine konstante Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes zu erzeugen, kann man die Luftkammer des Druckapparates mit einem elektrolytisch betriebenen Knallgas-Generator verbinden.

Ist das konstante Volumen der geschlossenen Luftkammer (v ccm) zu Beginn des Versuchs mit Luft von Atmosphärendruck ($p_0 = 1$) gefüllt, so kann man durch Einschalten eines Stromes von konstanter Stärke (i Ampere) einen konstanten Knallgas-Strom entwickeln, der den Druck in der Luftkammer mit konstanter Geschwindigkeit ansteigen läßt.

Vernachlässigt man die Löslichkeit des Knallgases in der verwendeten NaOH-Lösung, so besteht zwischen der Anstiegsgeschwindigkeit des Druckes und der Stromstärke folgender Zusammenhang:

96500 Coul. entwickeln $3{,}03 \cdot 10^{23}$ H_2-Moleküle und $1{,}51 \cdot 10^{23}$ O_2-Moleküle.

it Coul. liefern demgemäß $\frac{4{,}545 \cdot 10^{23}\, it}{96500}$ „Knallgas-Moleküle".

Die Zahl der anfänglich in 1 ccm der Luftkammer vorhandenen Luftmoleküle beträgt bei 0° und 1 Atm.

$$z_0 = 6{,}06 \cdot 10^{23}/22400.$$

Zwischen dem Druck und der Teilchenkonzentration besteht die Beziehung:

$$\frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{22400} : \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{22400} + \frac{4{,}545 \cdot 10^{23}\, it}{96500 \cdot v} = p_0 : p$$

oder

$$p = p_0 + 0{,}174\, \frac{it \cdot p_0}{v} \text{ Atm.}$$

Daraus ergibt sich für die Anstiegsgeschwindigkeit des Druckes

$$\frac{dp}{dt} = a \text{ Atm./sec} \qquad (15)$$

$$= 0{,}174\, \frac{i\, p_0}{v}.$$

Setzen wir $p_0 = 1$ Atm. und $v = 100$ ccm, so resultiert:

$$\frac{dp}{dt} = 1{,}74 \cdot 10^{-3}\, i \text{ Atm./sec} \quad \text{oder}$$

$$= 1{,}8\, i \text{ g/qcm sec},$$

$$= 1{,}76 \cdot 10^{3}\, i \text{ dyn/qcm sec}.$$

In der Tabelle II auf S. 252 sind in der letzten Spalte, die Stromstärken in Ampère angegeben, mit denen sich in der hier beschriebenen Anordnung ($v = 100$ ccm) die berechneten Anstiegsgeschwindigkeiten des äußeren Druckes verwirklichen lassen würden. Man erhält auf diese Weise eine anschaulichere Vorstellung über die sonst wenig gebräuchliche Geschwindigkeitsgröße: Druck/sec.

c) Die Eintrittszeit (t_E), die Austrittszeit (t_A) und die Blasenbildungszeit (t_B). Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitt zu dem Ergebnis gekommen sind, daß der kapillare Gegendruck der wachsenden Blase in allen praktischen Fällen zu vernachlässigen ist, bleibt noch die Frage zu beantworten, ob wir auch den beim Erscheinen der ersten Blase abgelesenen Manometerdruck p_B mit dem Austrittsdruck p_A identifizieren dürfen oder nicht?

Die Antwort auf diese Frage ergibt sich am einfachsten aus der Durchrechnung verschiedener Beispiele, die wir in 3 Gruppen einteilen:

Bei der ersten Gruppe halten wir den Porenradius fest und variieren die Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes, die Porenlänge, das Blasenvolumen und die Grenzflächenspannung.

Bei der zweiten Gruppe halten wir das Blasenvolumen und die Porenlänge fest und verändern den Porenradius und die Grenzflächenspannung.

Bei der dritten Gruppe halten wir die Anstiegsgeschwindigkeit und den Porenradius fest und variieren die Porenlänge, das Blasenvolumen und die Grenzflächenspannung.

α) Erste Gruppe. Porenradius = const. $r = 10^{-4}$ cm.

Phasenpaare: Wasser—Luft
$\sigma = 73$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}01065$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen

Isobutylalkohol—Luft
$\sigma = 23$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen (n. Bechhold)
$\eta_2 = 0{,}00018$ Poisen

Isobutylalkohol—Wasser
$\sigma = 1{,}8$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}01065$ Poisen

Isobutylalkohol—Methylalkohol—Wasser
$\sigma = 0{,}35$ dyn/cm
$\eta_1 = 0{,}04$ Poisen
$\eta_2 = 0{,}01065$ Poisen

Porenlänge: $l = 0{,}01$ cm
$= 0{,}20$ cm
$= 10{,}0$ cm

Blasenvolumen: $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
$= 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ ccm

Blasenradius: $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm
$= 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm

Die Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes berechnet sich nach Gl. 14 unter der

Tabelle III.

Porenradius $r = 10^{-4}$ cm
Porenlänge $l = 10^{-2}$ cm
Blasenvolumen $= 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Blasenradius $= 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
73	$11 \cdot p_E$	15,82	$2{,}41 \cdot 10^5$	$6{,}56 \cdot 10^{-5}$	$44{,}5 \cdot 10^{-5}$	107,2	6,78
23	$11 \cdot p_E$	4,99	$6{,}46 \cdot 10^3$	$7{,}72 \cdot 10^{-4}$	$28{,}1 \cdot 10^{-4}$	18,15	3,63
1,8	$11 \cdot p_E$	0,391	$3{,}14 \cdot 10^1$	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$29{,}8 \cdot 10^{-2}$	9,36	23,9
0,35	$11 \cdot p_E$	0,076	1,185	$6{,}41 \cdot 10^{-2}$	1,53	1,81	23,9
73	$8 \cdot p_E$	11,52	$1{,}18 \cdot 10^5$	$9{,}78 \cdot 10^{-5}$	$63{,}6 \cdot 10^{-5}$	75,7	6,56
23	$8 \cdot p_E$	3,63	$3{,}17 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	12,7	3,5
1,8	$8 \cdot p_E$	0,284	$1{,}54 \cdot 10^1$	$1{,}84 \cdot 10^{-2}$	$42{,}4 \cdot 10^{-2}$	6,53	22,9
0,35	$8 \cdot p_E$	0,0552	0,582	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	2,17	1,265	22,9
73	$6 \cdot p_E$	8,64	$6{,}03 \cdot 10^4$	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$	$8{,}9 \cdot 10^{-4}$	54	6,25
23	$6 \cdot p_E$	2,72	$1{,}62 \cdot 10^3$	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	$5{,}65 \cdot 10^{-3}$	9,15	3,36
1,8	$6 \cdot p_E$	0,213	7,85	$2{,}71 \cdot 10^{-2}$	$59{,}6 \cdot 10^{-2}$	4,68	22,0
0,35	$6 \cdot p_E$	0,0414	0,297	$1{,}39 \cdot 10^{-1}$	3,06	0,91	22,0
73	$4 \cdot p_E$	5,76	$2{,}17 \cdot 10^4$	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$	$11{,}49 \cdot 10^{-4}$	25,2	4,35
23	$4 \cdot p_E$	1,81	$5{,}81 \cdot 10^2$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$9{,}25 \cdot 10^{-3}$	5,37	2,96
1,8	$4 \cdot p_E$	0,142	2,83	$5{,}01 \cdot 10^{-2}$	$99{,}2 \cdot 10^{-2}$	2,81	19,8
0,35	$4 \cdot p_E$	0,0276	0,107	$2{,}58 \cdot 10^{-1}$	5,1	0,546	19,8
73	$2 \cdot p_E$	2,88	$2{,}41 \cdot 10^3$	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$	$4{,}53 \cdot 10^{-3}$	10,92	3,8
23	$2 \cdot p_E$	0,906	$6{,}46 \cdot 10^1$	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	1,96	2,16
1,8	$2 \cdot p_E$	0,071	0,314	$2{,}26 \cdot 10^{-1}$	$29{,}9 \cdot 10^{-1}$	0,94	13,2
0,35	$2 \cdot p_E$	0,0138	0,0118	$11{,}65 \cdot 10^{-1}$	15,4	0,182	13,2
73	$1{,}1 \cdot p_E$	1,582	$2{,}41 \cdot 10$	$6{,}56 \cdot 10^{-2}$	$7{,}9 \cdot 10^{-2}$	1,902	1,2
23	$1{,}1 \cdot p_E$	0,499	$6{,}46 \cdot 10^{-1}$	$7{,}72 \cdot 10^{-1}$	$8{,}17 \cdot 10^{-1}$	0,529	1,06
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0391	$3{,}14 \cdot 10^{-3}$	12,4	32,2	0,1013	2,59
0,35	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0076	$1{,}185 \cdot 10^{-4}$	64,1	166	0,0197	2,59

Voraussetzung, daß für jedes Phasenpaar folgender Zusammenhang zwischen dem Austrittsdruck p_A und dem Eintrittsdruck p_E besteht:

$$\begin{aligned} p_A &= 11\, p_E \\ &= 8\, p_E \\ &= 6\, p_E \\ &= 4\, p_E \\ &= 2\, p_E \\ &= 1{,}1\, p_E \end{aligned}$$

$$p_E = \frac{2\sigma}{r}\ \text{dyn/qcm}.$$

Zunächst berechnet sich die Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes nach Gl. 14:

$$a = \left(\frac{p_A}{p_E} - 1\right)^2 \left(\frac{\sigma}{2 \cdot l}\right)^2 \frac{2}{\eta_1 + \eta_2}.$$

Aus der Beziehung:

$$t_E = \frac{p_E}{a}\ \text{sec}$$

$$= \frac{2 \cdot \sigma}{r\, a}\ \text{sec}$$

ergibt sich die Eintrittszeit.

Für die Austrittszeit gelten stets die Gleichungen:

$$\begin{aligned} t_A &= 11\ t_E \\ &= 8\ t_E \\ &= 6\ t_E \\ &= 4\ t_E \\ &= 2\ t_E \\ &= 1{,}1\, t_E, \end{aligned}$$

da nach Voraussetzung

$$\begin{aligned} p_A &= a t_A \\ &= 11 \cdot p_E, = 11\, a \cdot t_E \end{aligned}$$

usw. ist.

Die Blasenbildungszeit t_B erhält man aus Gl. 13:

$$\frac{t_B}{t_A} = \frac{p_B}{p_A}, = \sqrt{1 + \frac{16 \cdot v \cdot \eta_2 \cdot l}{r^4 \pi a t_A^2}}.$$

In den 3 Tabellen III, IV und V sind die Ergebnisse der Rechnungen für die Porenlängen

$$\begin{aligned} l &= 0{,}01\ \text{cm} \\ &= 0{,}2\ \text{cm} \\ &= 10{,}0\ \text{cm} \end{aligned}$$

zusammengefaßt.

Um auf Grund dieser Ergebnisse die äußere und innere Anwendbarkeit der Untersuchungsmethode beurteilen zu können, müssen 2 leitende Gesichtspunkte besonders hervorgehoben werden:

1. Die äußeren Versuchsbedingungen müssen sich praktisch verwirklichen lassen. (Äußere Anwendbarkeit.)

Tabelle IV.

Porenradius $r = 10^{-4}$ cm Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm Blasenradius $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
73	$11 \cdot p_E$	15,82	$6{,}03 \cdot 10^{+2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	$4{,}74 \cdot 10^{-2}$	28,6	1,81
23	$11 \cdot p_E$	4,99	$1{,}615 \cdot 10$	$3{,}09 \cdot 10^{-1}$	$3{,}92 \cdot 10^{-1}$	6,33	1,27
1,8	$11 \cdot p_E$	0,391	$7{,}85 \cdot 10^{-2}$	4,99	27,0	2,12	5,44
0,35	$11 \cdot p_E$	0,076	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}56 \cdot 10$	139,5	0,413	5,44
73	$8 \cdot p_E$	11,52	$2{,}95 \cdot 10^{+2}$	$3{,}91 \cdot 10^{-2}$	$6{,}87 \cdot 10^{-2}$	20,3	1,76
23	$8 \cdot p_E$	3,63	7,93	$4{,}45 \cdot 10^{-1}$	$5{,}64 \cdot 10^{-1}$	4,47	1,23
1,8	$8 \cdot p_E$	0,284	$3{,}85 \cdot 10^{-2}$	7,39	38,6	1,488	5,26
0,35	$8 \cdot p_E$	0,0552	$1{,}455 \cdot 10^{-3}$	38,2	199,5	0,2905	5,26
73	$6 \cdot p_E$	8,64	$1{,}51 \cdot 10^{2}$	$5{,}71 \cdot 10^{-2}$	$9{,}75 \cdot 10^{-2}$	14,7	1,702
23	$6 \cdot p_E$	2,72	4,05	$6{,}71 \cdot 10^{-1}$	$8{,}25 \cdot 10^{-1}$	3,34	1,228
1,8	$6 \cdot p_E$	0,213	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	10,88	54,6	1,07	5,00
0,35	$6 \cdot p_E$	0,0414	$7{,}44 \cdot 10^{-4}$	55,6	278,5	0,207	5,00
73	$4 \cdot p_E$	5,76	$5{,}42 \cdot 10$	$1{,}065 \cdot 10^{-1}$	$1{,}692 \cdot 10^{-1}$	9,18	1,592
23	$4 \cdot p_E$	1,81	1,455	1,245	1,48	2,15	1,19
1,8	$4 \cdot p_E$	0,142	$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	20,1	90,8	0,641	4,55
0,35	$4 \cdot p_E$	0,0276	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$	102,8	468	0,1255	4,55
73	$2 \cdot p_E$	2,88	6,03	0,494	0,633	3,82	1,325
23	$2 \cdot p_E$	0,906	$1{,}615 \cdot 10^{-1}$	5,61	6,11	0,988	1,09
1,8	$2 \cdot p_E$	0,071	$7{,}85 \cdot 10^{-4}$	90,5	281	0,221	3,11
0,35	$2 \cdot p_E$	0,0138	$2{,}96 \cdot 10^{-5}$	466	1450	0,0429	3,11
73	$1{,}1 \cdot p_E$	1,582	$6{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10$	$2{,}65 \cdot 10$	1,60	1,01
23	$1{,}1 \cdot p_E$	0,499	$1{,}615 \cdot 10^{-3}$	$3{,}09 \cdot 10^{2}$	$3{,}10 \cdot 10^{2}$	0,501	1,003
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0391	$7{,}85 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{3}$	$5{,}66 \cdot 10^{3}$	0,0445	1,137
0,35	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0076	$2{,}96 \cdot 10^{-7}$	$2{,}56 \cdot 10^{4}$	$2{,}9 \cdot 10^{3}$	0,00858	1,137

2. Die Blasenwachstumszeit ($t_B - t_A$) muß klein gegen t_A sein. Das ist der Fall, wenn der Quotient t_B/t_A nur wenig größer als 1 ist. Nur unter dieser Bedingung kann man den im Augenblick des Sichtbarwerdens der Blase abgelesenen Manometerdruck p_B mit dem Austrittsdruck p_A ohne großen Fehler identifizieren und ihn zur Berechnung des Porenradius und der Porenlänge benutzen. (Innere Anwendbarkeit.)

Die äußere Anwendbarkeit sei durch folgende Grenzwerte abgesteckt:

Die oberste Grenze der Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes sei auf

$a = 10^{-3}$ Atm./sec oder
$=$ ca. 1 g/sec oder
$=$ 1,8 Ampère

und die oberste Grenze der Austrittszeit auf

$t_A = 3$ Stunden oder
$=$ ca. 10^4 Sekunden

festgesetzt.

Alle Versuche, die diese äußere Anwendbarkeit aufweisen, sind durch Umrandung vor den übrigen hervorgehoben, ob sie jedoch auch die innere Anwendbarkeit für die Berechnung des Porenradius und der Porenlänge besitzen, erkennt man aus dem Zahlenwert des Quotienten p_B/p_A in der letzten Spalte der Tabellen. Je näher dieser dem Werte $p_B/p_A = 1$ liegt, desto besser wird die innere Anwendbarkeit.

Bei Verwendung einer sehr kurzen Kapillare ($l = 0{,}01$ cm, Tabelle III)[7]) erstreckt sich die äußere Anwendbarkeit nur auf sehr kleine Austrittsdrucke $p_A = 1{,}1\ p_E$ und auf die flüssigen Phasenpaare. Der Zahlenwert des Quotienten $p_B/p_A = 2{,}59$ zeigt aber, daß die innere Anwendbarkeit dieser Versuche nicht besonders gut sein kann, sondern zu fehlerhaften Werten von r und l führen muß.

Für eine Porenlänge von $l = 0{,}2$ cm (Tabelle IV) wird zwar der Umfang der äußeren Anwendbarkeit beträchtlich größere, innere Anwendbarkeit besitzen, aber nur die Versuche mit den kleinsten Austrittsdrucken $p_A = 1{,}1\ p_E$ und den

[7]) Die Zahlenwerte sämtlicher Zahlentafeln dieses Abschnittes sind mit dem Rechenschieber ermittelt worden.

Tabelle V.

Porenradius $r = 10^{-4}$ cm
Porenlänge $l = 10$ cm
Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Blasenradius $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
73	$11 \cdot p_E$	15,82	$2{,}41 \cdot 10^{-1}$	65,7	67,1	16,18	1,022
23	$11 \cdot p_E$	4,99	$6{,}46 \cdot 10^{-3}$	773	777	5,02	1,007
1,8	$11 \cdot p_E$	0,391	$3{,}14 \cdot 10^{-5}$	12450	$1{,}56 \cdot 10^{+4}$	0,489	1,25
0,35	$11 \cdot p_E$	0,076	$1{,}185 \cdot 10^{-6}$	64000	$8{,}02 \cdot 10^{4}$	0,0951	1,25
73	$8 \cdot p_E$	11,52	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	97,8	100	11,8	1,022
23	$8 \cdot p_E$	3,63	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$	1145	1150	3,65	1,006
1,8	$8 \cdot p_E$	0,284	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$	18450	22800	0,351	1,23
0,35	$8 \cdot p_E$	0,0552	$0{,}582 \cdot 10^{-6}$	95000	117500	0,685	1,23
73	$6 \cdot p_E$	8,64	$6{,}03 \cdot 10^{-2}$	143,5	146	8,81	1,02
23	$6 \cdot p_E$	2,72	$1{,}62 \cdot 10^{-3}$	1680	1688	2,74	1,005
1,8	$6 \cdot p_E$	0,213	$7{,}85 \cdot 10^{-6}$	27200	33100	0,2595	1,22
0,35	$6 \cdot p_E$	0,0414	$0{,}297 \cdot 10^{-6}$	139200	169300	0,0503	1,22
73	$4 \cdot p_E$	5,76	$2{,}17 \cdot 10^{-2}$	266	270	5,85	1,017
23	$4 \cdot p_E$	1,81	$5{,}81 \cdot 10^{-4}$	3120	3135	1,82	1,005
1,8	$4 \cdot p_E$	0,142	$2{,}83 \cdot 10^{-6}$	50150	52100	0,1475	1,039
0,35	$4 \cdot p_E$	0,0276	$0{,}107 \cdot 10^{-6}$	258000	268000	0,0287	1,039
73	$2 \cdot p_E$	2,88	$2{,}41 \cdot 10^{-3}$	1195	1205	2,895	1,004
23	$2 \cdot p_E$	0,906	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	14020	14080	0,911	1,002
1,8	$2 \cdot p_E$	0,071	$3{,}14 \cdot 10^{-7}$	226000	230000	0,0721	1,018
0,35	$2 \cdot p_E$	0,0138	$0{,}0118 \cdot 10^{-6}$	1170000	1190000	0,01404	1,018
73	$1{,}1 \cdot p_E$	1,582	$2{,}41 \cdot 10^{-5}$	$6{,}57 \cdot 10^{4}$	$\frac{6{,}57 \cdot 10^{4}}{\sqrt{1+4{,}53 \cdot 10^{-4}}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	$1{,}1 \cdot p_E$	0,499	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$	$7{,}73 \cdot 10^{5}$	$\frac{7{,}73 \cdot 10^{5}}{\sqrt{1+1{,}22 \cdot 10^{-4}}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0391	$3{,}14 \cdot 10^{-9}$	$1{,}245 \cdot 10^{7}$	$1{,}252 \cdot 10^{7}$	0,0393	1,003
0,35	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0076	$1{,}185 \cdot 10^{-10}$	$6{,}40 \cdot 10^{7}$	$6{,}44 \cdot 10^{7}$	0,00763	1,003

3 kleinsten Grenzflächenspannungen, sofern wir auch hier den kapillaren Krümmungsdruck der Blase gegen p_A vernachlässigen dürfen.

Die Porenlänge $l = 10$ cm (Tabelle V) verbindet eine häufige äußere Anwendbarkeit mit einer sehr guten inneren Anwendbarkeit, aber die Versuchszeiten werden sehr groß und liegen oft an ihrer obersten Grenze.

Wir können daraus entnehmen, daß bei konstantem Porenradius und wachsender Porenlänge die innere Anwendbarkeit sicherlich immer häufiger und besser wird, daß aber die Häufigkeit der äußeren Anwendbarkeit wahrscheinlich ein Optimum durchläuft.

Wird der Durchtritt der Luft bzw. der Flüssigkeit erst bei einer Blasen- bzw. Tropfengröße erkannt, deren Radius 10mal größer ist als in den vorhergehenden Beispielen, so wird natürlich die Blasenwachstumszeit (t_B—t_A) erheblich größer. Infolgedessen können Versuchsbedingungen, die früher zu einer guten äußeren und inneren Anwendbarkeit führten, jetzt Resultate zeitigen, die keine innere Anwendbarkeit mehr besitzen.

Die Ergebnisse der Tabelle VI beruhen auf denselben Versuchsbedingungen wie die der Tabelle IV mit Ausnahme der Blasen- oder Tropfengröße. Diese ist jetzt bestimmt durch den

Radius: $\varrho = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm und durch das
Volumen: $v = 10^{-3}$ ccm.

Der Radius ist also auf den 10fachen und das Volumen auf den 2000fachen Betrag angewachsen.

Ein Überblick über die p_B/p_A-Werte zeigt, daß sie bei diesen Versuchsbedingungen die innere Anwendbarkeit völlig eingebüßt haben.

β) Zweite Gruppe.

Porenlänge = const. $l = 0{,}2$ cm
Blasenvolumen = const. $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Porenradius $r = 10^{-3}$ cm
$= 10^{-4}$
$= 10^{-5}$

Im übrigen gelten dieselben Versuchsbedingungen wie bei den Beispielen der ersten Gruppe (α).

Tabelle VI.

Porenradius $r = 10^{-4}$ cm Blasenvolumen $v = 10^{-3}$ ccm
Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm Blasenradius $\varrho = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm

σ Dyn/cm	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
73	$11 \cdot p_E$	15,82	$6{,}03 \cdot 10^{2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	1,73	1042	66
23	$11 \cdot p_E$	4,99	$1{,}615 \cdot 10$	$3{,}09 \cdot 10^{-1}$	10,55	170,5	34,1
1,8	$11 \cdot p_E$	0,391	$7{,}85 \cdot 10^{-2}$	4,99	$1{,}165 \cdot 10^{3}$	91,5	234
0,35	$11 \cdot p_E$	0,076	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}56 \cdot 10$	$6{,}01 \cdot 10^{3}$	18,0	237
73	$8 \cdot p_E$	11,52	$2{,}95 \cdot 10^{2}$	$3{,}91 \cdot 10^{-2}$	2,47	740	64,1
23	$8 \cdot p_E$	3,63	7,93	$4{,}45 \cdot 10^{-1}$	14,8	117	32,2
1,8	$8 \cdot p_E$	0,284	$3{,}85 \cdot 10^{-2}$	7,39	$1{,}66 \cdot 10^{3}$	63,9	225
0,35	$8 \cdot p_F$	0,0552	$1{,}455 \cdot 10^{-3}$	38,2	$8{,}55 \cdot 10^{3}$	12,43	226
73	$6 \cdot p_E$	8,64	$1{,}51 \cdot 10^{2}$	$5{,}71 \cdot 10^{-2}$	3,43	518	60
23	$6 \cdot p_E$	2,72	4,05	$6{,}71 \cdot 10^{-1}$	21,1	85,5	31,4
1,8	$6 \cdot p_E$	0,213	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	10,88	$2{,}34 \cdot 10^{3}$	45,9	215
0,35	$6 \cdot p_E$	0,0414	$7{,}44 \cdot 10^{-4}$	55,6	$1{,}2 \cdot 10^{4}$	8,92	215,5
73	$4 \cdot p_E$	5,76	$5{,}42 \cdot 10$	$1{,}065 \cdot 10^{-1}$	5,78	314	54,5
23	$4 \cdot p_E$	1,81	1,455	1,245	35,2	51,2	28,3
1,8	$4 \cdot p_E$	0,142	$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	20,1	$3{,}9 \cdot 10^{3}$	27,6	194,3
0,35	$4 \cdot p_E$	0,0276	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$	102,8	$1{,}995 \cdot 10^{4}$	5,35	1940
73	$2 \cdot p_E$	2,88	6,03	0,494	17,3	104,2	36,2
23	$2 \cdot p_E$	0,906	$1{,}615 \cdot 10^{-1}$	5,61	10,6	17,1	18,9
1,8	$2 \cdot p_E$	0,071	$7{,}85 \cdot 10^{-4}$	90,5	$1{,}165 \cdot 10^{4}$	9,15	128,8
0,35	$2 \cdot p_E$	0,0138	$2{,}96 \cdot 10^{-5}$	466	$6{,}01 \cdot 10^{4}$	1,78	129,0
73	$1{,}1 \cdot p_E$	1,582	$6{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10$	175	10,5	6,65
23	$1{,}1 \cdot p_E$	0,499	$1{,}615 \cdot 10^{-3}$	$3{,}09 \cdot 10^{2}$	1100	1,8	3,56
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0391	$7{,}85 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{3}$	$1{,}165 \cdot 10^{5}$	0,915	23,4
0,35	$1{,}1 \cdot \Gamma\theta$	0,0076	$2{,}96 \cdot 10^{-7}$	$2{,}56 \cdot 10^{4}$	$6{,}01 \cdot 10^{5}$	0,178	23,45

Die Tabelle VII bezieht sich auf den Porenradius $r = 10^{-3}$ cm. Die äußere und innere Anwendbarkeit der Resultate ist befriedigend.

Verringert sich der Porenradius auf $r = 10^{-4}$cm (Tabelle IV), so besitzen nur noch die für $p_A = 1{,}1\ p_E$ berechneten p_B/p_A-Werte äußere und innere Anwendbarkeit unter Ausschluß des Phasenpaares „Wasser—Luft".

Bei einem Porenradius von $r = 10^{-5}$ cm (Tabelle VIII) ist die innere Anwendbarkeit der p_B/p_A-Werte völlig verschwunden, vielleicht mit Ausnahme des Versuches $p_A = 1{,}1\ p_E$ unter Verwendung des Phasenpaares „Isobutylalkohol—Luft".

Die innere Anwendbarkeit der Versuchsergebnisse steigt also mit wachsendem Porenradius, während die äußere Anwendbarkeit der Versuchsbedingungen — wegen starker Herabsetzung der t_A-Werte — mit wachsendem Porenradius abnimmt.

Bei gegebener Porenlänge muß demnach für einen bestimmten Porenradius eine optimale äußere und innere Anwendbarkeit der Versuchsbedingungen und der Versuchsergebnisse existieren.

Recht interessant ist bei allen Versuchen das Verhalten der flüssigen Phasenpaare:

Obschon die hier benutzten Grenzflächenspannungen in ihrer Größe recht weit auseinander liegen (1,8 bzw. 0,35 dyn/cm), erhält man für gleiche Vielfache des Eintrittsdruckes nahezu identische p_B/p_A-Werte. Rein formal betrachtet ist dies auf die Identität des Produktes at_A^2 bzw. ap_A in Gl. 13 zurückzuführen. Ihre innere Begründung beruht anscheinend nicht nur auf der Konstanz der Summe $(\eta_1 + \eta_2)$, sondern auch auf dem geringen Viskositätsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeiten verglichen mit dem großen Viskositätsunterschied zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas.

Wenn die Verwendung flüssiger Phasenpaare mit sehr geringer Grenzflächenspannung den großen Vorteil mit sich bringt, daß die Druckwerte p_A und p_B sehr klein ausfallen, so steht dem

Tabelle VII.

Porenradius $r = 10^{-3}$ cm Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm Blasenradius $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ Dyn/cm	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	p_B/p_A
73	$11 \cdot p_E$	1,582	$6{,}03 \cdot 10^{2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-3}$	$2{,}65 \cdot 10^{-3}$	1,6	1,01
23	$11 \cdot p_E$	0,499	$1{,}615 \cdot 10$	$3{,}09 \cdot 10^{-2}$	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	0,50	1,002
1,8	$11 \cdot p_E$	0,0391	$7{,}85 \cdot 10^{-2}$	$4{,}99 \cdot 10^{-1}$	$5{,}66 \cdot 10^{-1}$	0,0445	1,133
0,35	$11 \cdot p_E$	0,0076	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$	2,56	2,905	0,0086	1,132
73	$8 \cdot p_E$	1,152	$2{,}95 \cdot 10^{2}$	$3{,}91 \cdot 10^{-3}$	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$	1,165	1,01
23	$8 \cdot p_E$	0,363	7,93	$4{,}45 \cdot 10^{-2}$	$t_A\sqrt{1+6{,}01 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$8 \cdot p_E$	0,0284	$3{,}85 \cdot 10^{-2}$	$7{,}39 \cdot 10^{-1}$	$8{,}32 \cdot 10^{-2}$	0,03205	1,125
0,35	$8 \cdot p_E$	0,00552	$1{,}455 \cdot 10^{-3}$	3,82	4,29	0,00625	1,124
73	$6 \cdot p_E$	0,864	$1{,}51 \cdot 10^{2}$	$5{,}71 \cdot 10^{-3}$	$5{,}76 \cdot 10^{-3}$	0,867	1,002
23	$6 \cdot p_E$	0,272	4,05	$6{,}71 \cdot 10^{-2}$	$t_A\sqrt{1+5{,}16 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$6 \cdot p_E$	0,0213	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	1,088	1,21	0,0237	1,113
0,35	$6 \cdot p_E$	0,00414	$7{,}44 \cdot 10^{-4}$	5,56	6,2	0,00461	1,114
73	$4 \cdot p_E$	0,576	5,42 · 10	$1{,}065 \cdot 10^{-2}$	$t_A\sqrt{1+1{,}53 \cdot 10^{-2}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	$4 \cdot p_E$	0,181	1,455	$1{,}245 \cdot 10^{-1}$	$t_A\sqrt{1+4{,}18 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$4 \cdot p_E$	0,0142	$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	2,01	2,195	0,0155	1,092
0,35	$4 \cdot p_E$	0,00276	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$	10,28	11,22	0,00302	1,092
73	$2 \cdot p_E$	0,288	6,03	$4{,}94 \cdot 10^{-2}$	$t_A\sqrt{1+6{,}41 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	$2 \cdot p_E$	0,0906	$1{,}615 \cdot 10^{-1}$	$5{,}61 \cdot 10^{-1}$	$t_A\sqrt{1+1{,}85 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$2 \cdot p_E$	0,0071	$7{,}85 \cdot 10^{-4}$	9,05	9,44	0,0074	1,042
0,35	$2 \cdot p_E$	0,00138	$2{,}96 \cdot 10^{-5}$	46,6	48,3	0,001438	1,042
73	$1{,}1 \cdot p_E$	0,1582	$6{,}03 \cdot 10^{-2}$	2,62	$t_A\sqrt{1+2{,}28 \cdot 10^{-4}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	$1{,}1 \cdot p_E$	0,0499	$1{,}615 \cdot 10^{-3}$	3,09 · 10	$t_A\sqrt{1+6{,}11 \cdot 10^{-5}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,00391	$7{,}85 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{2}$	$t_A\sqrt{1+2{,}845 \cdot 10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
0,35	$1{,}1 \cdot p_E$	0,00076	$2{,}96 \cdot 10^{7}$	$2{,}56 \cdot 10^{3}$	$t_A\sqrt{1+2{,}86 \cdot 10^{3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$

der nicht minder große Nachteil gegenüber, daß — wegen der großen Viskosität der Flüssigkeiten — die t_A- und t_B-Werte so groß und so unterschiedlich werden, daß man die Tropfenwachstumszeit ($t_B - t_A$) nicht gegen t_A vernachlässigen kann.

Besteht die verdrängende Phase aber aus einem Gas, so wächst die Gasblase wegen der geringeren Viskosität des Gases viel schneller als ein gleich großer Flüssigkeitstropfen.

Aus diesem Grunde ist die innere Anwendbarkeit der p_B/p_A-Werte für das Phasenpaar „Flüssig—Gas" stets viel besser als für das Phasenpaar „Flüssig—Flüssig".

Um sehr kleine Poren zu vermessen, kommt es nicht darauf an, Phasenpaare von möglichst kleiner Grenzflächenspannung zu verwenden, deren Viskositätsunterschied nur gering ist, sondern die Phasenpaare müssen mit möglichst kleiner Grenzflächenspannung einen großen Viskositätsunterschied verbinden, damit sich die p_B/p_A-Werte — zwecks Berechnung der Porengröße und der Porenlänge — möglichst wenig von 1 unterscheiden.

Hinsichtlich des Viskositätsunterschiedes entspricht das Phasenpaar „Flüssig—Gas" dieser wichtigen Forderung, aber ihre relativ große Grenzflächenspannung führt zu hohen Werten des Austrittsdruckes, so daß sich bei unzureichender Festigkeit der Porenwand nur relativ grobe Poren vermessen lassen.

γ) Dritte Gruppe.

Anstiegsgeschwindigk. = const. $a = 9{,}88 \cdot 10^{-4}$ Atm./sec
$= 10^{3}$ dyn/sec
Porenradius = const. $r = 10^{-4}$ cm
Porenlänge $l = 10^{-2}$ cm
$= 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$= 10$ cm
Grenzflächenspannung = 73 dyn/cm
$= 23$
$= 1{,}8$
$= 0{,}35$
$= 0{,}0$

Tabelle VIII.

Porenradius $r = 10^{-5}$ cm — Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm — Blasenradius $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ Dyn/cm	p_A	p_A Atm.	a Atm./sec	t_A sec	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
73	$11 \cdot p_E$	158,2	$6{,}03 \cdot 10^{2}$	$2{,}62 \cdot 10^{-1}$	3,96	2395	15,12
23	$11 \cdot p_E$	49,9	$1{,}615 \cdot 10$	3,09	24,3	393	7,88
1,8	$11 \cdot p_E$	3,91	$7{,}85 \cdot 10^{-2}$	49,9	2660	208	53,2
0,35	$11 \cdot p_E$	0,76	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}56 \cdot 10^{2}$	13700	40,6	53,5
73	$8 \cdot p_E$	115,2	$2{,}95 \cdot 10^{+2}$	$3{,}91 \cdot 10^{-1}$	5,66	1670	14,48
23	$8 \cdot p_E$	36,3	7,93	4,45	34,8	283,5	7,81
1,8	$8 \cdot p_E$	2,84	$3{,}85 \cdot 10^{-2}$	73,9	3790	146	51,3
0,35	$8 \cdot p_E$	0,552	$1{,}455 \cdot 10^{-3}$	$3{,}82 \cdot 10^{2}$	19500	28,2	51,1
73	$6 \cdot p_E$	86,4	$1{,}41 \cdot 10^{2}$	$5{,}71 \cdot 10^{-1}$	7,9	1195	13,83
23	$6 \cdot p_E$	27,2	4,05	6,71	48,6	197,0	7,25
1,8	$6 \cdot p_E$	2,13	$1{,}96 \cdot 10^{-2}$	$1{,}088 \cdot 10^{2}$	5350	104,5	49,1
0,35	$6 \cdot p_E$	0,414	$7{,}44 \cdot 10^{-4}$	$5{,}56 \cdot 10^{2}$	27400	20,4	49,15
73	$4 \cdot p_E$	57,6	$5{,}42 \cdot 10$	1,065	13,2	715	12,4
23	$4 \cdot p_E$	18,1	1,455	$1{,}245 \cdot 10$	81,5	118,2	6,54
1,8	$4 \cdot p_E$	1,42	$7{,}07 \cdot 10^{-3}$	$2{,}01 \cdot 10^{2}$	8860	62,6	44,1
0,35	$4 \cdot p_E$	0,276	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$	$1{,}028 \cdot 10^{3}$	45600	12,25	44,4
73	$2 \cdot p_E$	28,8	6,03	4,94	39,8	232	8,07
23	$2 \cdot p_E$	9,06	$1{,}615 \cdot 10^{-1}$	56,1	248	40,0	4,41
1,8	$2 \cdot p_E$	0,71	$7{,}85 \cdot 10^{-4}$	$9{,}05 \cdot 10^{2}$	26600	20,9	29,4
0,35	$2 \cdot p_E$	0,138	$2{,}96 \cdot 10^{-5}$	$4{,}66 \cdot 10^{3}$	137000	4,06	29,4
73	$1{,}1 \cdot p_E$	15,82	$6{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}62 \cdot 10^{2}$	475	28,6	1,81
23	$1{,}1 \cdot p_E$	4,99	$1{,}615 \cdot 10^{-3}$	$3{,}09 \cdot 10^{3}$	3910	6,31	1,267
1,8	$1{,}1 \cdot p_E$	0,391	$7{,}85 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{4}$	269500	2,11	5,4
0,35	$1{,}1 \cdot p_E$	0,076	$2{,}96 \cdot 10^{-7}$	$2{,}56 \cdot 10^{5}$	1435000	0,41	5,4

Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
$= 10^{-3}$ ccm

Blasenradius $= 5 \cdot 10^{-3}$ cm
$= 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm

In der Tabelle IX sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Zum Vergleich sind auch für die Grenzflächenspannung $\sigma = 0$ die t_A- und t_B-Werte berechnet worden. Sie beziehen sich auf eine Flüssigkeit vom Viskositätskoeffizienten $(\eta_1 + \eta_2) = 0{,}05065$ Poisen.

Man erkennt jetzt deutlich, wie sich eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung, die gleichzeitig mit einer Erhöhung und einer Angleichung der Viskositätskoeffizienten verbunden ist, auf die äußere und innere Anwendbarkeit der Methode auswirkt:

Die Phasenpaare „Flüssig—Gas" zeigen unter den gewählten Versuchsbedingungen stets eine bessere äußere und innere Anwendbarkeit als die Phasenpaare „Flüssig—Flüssig".

Wenn diese bei kurzen und sehr engen Poren eine bessere äußere Anwendbarkeit besitzen als die ersteren, so geht dieser Vorteil wieder verloren, wenn die Poren länger und das Tropfenvolumen größer wird.

Zusammenfassend lassen sich die wichtigsten Ergebnisse dieser an Einzelporen durchgeführten Berechnungen folgendermaßen formulieren:

1. Für die Berechnung des Porenradius und der Porenlänge nach Schlesinger ist es von entscheidender Bedeutung, daß sich der Zahlenwert des Quotienten p_B/p_A möglichst wenig von 1 unterscheidet, d. h. der beim Erkennen der Blase bzw. des Tropfens abgelesene äußere Druck (p_B) soll nur wenig größer sein als der Druck beim Austritt der Phasengrenze aus der Pore (p_A). Das ist der Fall, wenn die Blasenwachstumszeit (t_B—t_A) sehr klein gegen die Austrittszeit (t_A) ist.

Wenn man annehmen kann, daß der kapillare Krümmungsdruck der wachsenden Blase bzw. des wachsenden Tropfens gegen den äußeren Druck zu

Tabelle IX.

Anstiegsgeschwindigkeit des äußeren Druckes = const.; $a = 9{,}88 \cdot 10^{-4}$ Atm./sec, $= 10^3$ dyn/sec.
Porenradius = const. $r = 10^{-4}$ cm Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
Blasenradius $\varrho = 5 \cdot 10^{-3}$ cm

σ	p_E Atm.	t_A sec	p_A Atm.	$\frac{p_A}{p_E}$	t_B sec	p_B Atm.	$\frac{p_B}{p_A}$
			Porenlänge $l = 10^{-2}$ cm				
73	1,442	1460,9	1,444	1,001	$t_A\sqrt{1+2{,}2\cdot10^{-5}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	0,454	461,793	0,456	1,003	$t_A\sqrt{1+2{,}2\cdot10^{-4}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	0,0356	38,01	0,0375	1,024	65,2	0,0644	1,72
0,35	0,00691	9,01	0,00888	1,285	53,8	0,0531	5,98
0,00...	0,00...	2,01	$1{,}985\cdot10^{-3}$	∞	53,0	0,0523	26,35
			Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm				
73	1,442	1478,6	1,460	1,013	$t_A\sqrt{1+4{,}4\cdot10^{-4}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	0,454	495,86	0,491	1,082	$t_A\sqrt{1+3{,}8\cdot10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
1,8	0,0356	76,2	0,0753	2,12	249	0,246	3,27
0,35	0,00691	47,2	0,0466	6,75	246	0,243	5,21
0,00...	0,00...	40,2	0,0397	∞	241	0,238	5,98
			Porenlänge $l = 10$ cm				
73	1,442	2390	2,36	1,64	$t_A\sqrt{1+8{,}3\cdot10^{-3}}$	$\cong p_A$	$\cong 1$
23	0,454	2252,9	2,225	4,91	2283	2,26	1,015
1,8	0,0356	2049	2,03	56,9	2640	2,615	1,29
0,35	0,00691	2017	1,99	289,0	2610	2,57	1,29
0,00...	0,00...	2010	1,985	∞	2610	2,57	1,30
					Blasenvolumen $v = 10^{-3}$ ccm		
			Porenlänge $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm		Blasenradius $\varrho = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm		
73	1,442	1478,6	1,460	1,013	2000	1,975	1,355
23	0,454	495,86	0,491	1,082	1443	1,427	2,905
1,8	0,0356	76,2	0,0753	2,12	10420	10,3	136,5
0,35	0,00691	47,2	0,0466	6,75	10400	10,28	220
0,00...	0,00...	40,2	0,0397	∞	10400	10,28	258

vernachlässigen ist, so läßt sich für einen gegebenen Porenradius ein möglichst kleiner Wert des Quotienten $(t_B - t_A)/t_A$ durch folgende Versuchsbedingungen verwirklichen:

a) Durch mikroskopische Beobachtung läßt sich die Erkennbarkeit der Blase bzw. des Tropfens nach möglichst kleinen Blasen- oder Tropfengrößen verschieben. Die Wachstumszeit der Blase oder des Tropfens wird dadurch verkleinert.

b) Durch Verwendung einer verdrängenden Phase, die einen viel kleineren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängte Phase, wird ebenfalls die Wachstumszeit herabgesetzt.

c) Durch Verwendung einer verdrängten Phase, die einen viel größeren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängende Phase, wird die Austrittszeit der Phasengrenze heraufgesetzt.

d) Durch Vergrößerung der Porenlänge wird ebenfalls die Austrittszeit heraufgesetzt.

e) Durch Vergrößerung der Grenzflächenspannung wird — in analoger Weise wie durch Vergrößerung der Porenlänge oder des Viskositätskoeffizienten der verdrängten Phase — die Austrittszeit vergrößert.

2. Eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung kommt — zwecks Einhaltung günstiger Versuchsbedingungen — ausschließlich der äußeren Anwendbarkeit der Methode zugute.

d) Die Austrittszeit (t_A^*) und die Blasenbildungszeit (t_B^*). Preßt man die Phase I mit einem konstanten Überdruck $(p - p_E)$ durch eine mit der Phase II gefüllte Pore, so folgt man der ursprünglichen von Bechhold und Mitarbeitern benutzten Methode, mit der man wohl den Porenradius, aber nicht die Porenlänge bestimmen kann.

Es interessiert nun die Frage, wie lange man bei Anwendung dieser Methode warten muß, bis bei einem bestimmten Überdruck die Phasengrenze am anderen Porenende austritt (t_A^*) und die Blase bzw. der Tropfen erkennbar wird (t_B^*)?

Für die Berechnung der Austrittszeit hat schon Erbe die Gleichung abgeleitet (vgl. Gl. 6):

$$t_A^* = \frac{200\, l^2 (\eta_1 + \eta_2)}{\Delta \cdot r \cdot \sigma} \text{ sec.}$$

Für die Blasenbildungszeit findet man leicht:

$$t_B^* = \frac{200\,l}{\Delta \cdot r \cdot \sigma}\left[l(\eta_1+\eta_2) + \frac{v\cdot\eta_2\cdot 2}{r^2\pi}\right] \text{sec.} \quad (15)$$

Die Blasenwachstumszeit beträgt demnach:

$$t_B^* - t_A^* = \frac{400\,v\cdot\eta_2}{r^3\pi\Delta\cdot\sigma} \text{ sec.}$$

Reißt jede Blase nach Erreichen des Volumens v von ihrer Sitzfläche ab, so resultiert für die Blasenzahl pro sec.:

$$z_B = \frac{1}{t_B^* - t_A^*}. \quad (16)$$

Unter Verwendung der schon früher benutzten 4 Phasenpaare sind für die konstante Porenlänge von $l = 2{,}10^{-1}$ cm und für die Porenradien $r = 10^{-3}$, 10^{-4} und 10^{-5} cm die t_A^*- und t_B^*-Werte berechnet und in den Tabellen X und XI angegeben. Die Tabelle X bezieht sich auf ein Blasenvolumen von der Größe $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm und die Tabelle XI auf ein Blasenvolumen von der Größe $v = 10^{-3}$ ccm.

Der herrschende Überdruck beträgt:

1000 Proz. des Eintrittsdrucks $p/p_E = 11$
100 Proz. des Eintrittsdrucks $= 2$
10 Proz. des Eintrittsdrucks $= 1{,}1$
1 Proz. des Eintrittsdrucks $= 1{,}01$

Auch hier zeigt sich wieder das charakteristische Verhalten der verschiedenen Phasenpaare recht deutlich:

Die Phasenpaare „Flüssig-Gas" liefern große Drucke (p) und kleine Austrittszeiten bzw. Blasenbildungszeiten (t^*), während die Phasenpaare „Flüssig-Flüssig" das umgekehrte Verhalten aufweisen.

Es ist interessant, die kleinsten und größten t_A^*- bzw. t_B^*-Werte mit den zugehörigen Versuchsbedingungen besonders hervorzuheben:

Das kleinste Wertepaar beträgt:

$t_A^* = 1{,}19 \cdot 10^{-3}$ sec
$t_B^* = 1{,}22 \cdot 10^{-3}$ sec.

Versuchsbedingungen:

$l = 2 \cdot 10^{-2}$ cm
$r = 10^{-3}$ cm
$\sigma = 73$ dyn/cm $\cdot\ \eta_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Poisen
$p = 11\ p_E$, $= 1{,}582$ Atm.
$v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm.

Das größte Wertepaar beträgt:

$t_A^* = 1{,}34$ Tage
$t_B^* = 2{,}46 \cdot 10^4$ Jahre.

$l = 2 \cdot 10^{-2}$ cm
$r = 10^{-5}$ cm
$\sigma = 0{,}35$ dyn/cm $\cdot\ \eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen
$p = 1{,}01\ p_E$, $= 0{,}0698$ Atm.
$v = 10^{-3}$ ccm.

Mit abnehmendem Porenradius, abnehmendem Überdruck, wachsendem Viskositätskoeffizienten und wachsendem Blasenvolumen steigen die t_B-Werte über die gewöhnlichen Versuchszeiten weit hinaus, während sich die t_A-Werte — je nach der Porenlänge — in ziemlich vernünftigen Grenzen halten.

Wenn man eine Pore vom Radius $r = 10^{-5}$ cm mit 1 Proz. Genauigkeit vermessen will, so darf der treibende Überdruck (p—p_E) nur 1 Proz. des Eintrittsdruckes p_E betragen.

Erkennt man den Durchtritt der Phase II durch die Pore erst dann, wenn die Blase oder der Tropfen eine Größe von 10^{-3} ccm (Radius $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm) erreicht hat, so muß man bei Verwendung des Phasenpaares

„Wasser—Luft" . . . . . $t_B^* = 1{,}99$ Jahre
„Isobutylalkohol—Luft" . . . 6,3 Jahre
„Isobutylalkohol—Wasser" . $4{,}78 \cdot 10^3$ Jahre
„Isobutyl—Methylalkohol—Wasser" . . . . . $2{,}46 \cdot 10^4$ Jahre

warten, bis der Phasendurchtritt erkannt wird.

Wird der Phasendurchtritt schon bei einem Tropfen- bzw. Blasenvolumen von $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm (Radius $5 \cdot 10^{-3}$ cm) erkannt, so betragen die Wartezeiten in derselben Reihenfolge:

$t_B^* = 9{,}1$ Stunden
1,22 Tage
2,49 Jahre
12,78 Jahre

Bei einer Meßgenauigkeit von 10 Proz. erhält man:

$v = 10^{-3}$ ccm	$v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
$t_B^* = 72{,}7$ Tage	$t_B^* = 54{,}5$ Minuten
230,0 Tage	2,92 Stunden
$4{,}78 \cdot 10^2$ Jahre	91,0 Tage
$2{,}46 \cdot 10^3$ Jahre	1,28 Jahre

Eine Meßgenauigkeit von 100 Proz. macht folgende Wartezeiten erforderlich:

$v = 10^{-3}$ ccm	$v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm
$t_B^* = 7{,}27$ Tage	$t_B^* = 5{,}45$ Minuten
23,0 Tage	17,5 Minuten
47,8 Jahre	9,1 Tage
246,0 Jahre	46,6 Tage

Für eine Meßgenauigkeit von 1000 Proz. findet man:

$t_B^* = 17{,}45$ Stunden	$t_B^* = 32{,}7$ Sekunden
2,3 Tage	105,0 Sekunden
4,78 Jahre	21,2 Stunden
24,6 Jahre	4,66 Tage

Zur Abkürzung der Wartezeiten kommt es also sehr darauf an, daß der Phasendurchtritt bei einer möglichst kleinen Blasengröße erkannt wird. Im übrigen sind zur Herabsetzung der Blasenwachstumszeit (t_B—t_A) dieselben Maßnahmen anzuwenden, die schon auf S. 260 zusammengefaßt wurden.

Porenlänge = const. $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm Blasenvolumen $v = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ ccm Blasenradius $\varrho = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm

r cm	p_E Atm.	Δ = 1000 Proz. $p = 11 \cdot p_E$ Atm.	t_A^* sec	t_B^* sec	Δ = 100 Proz. $p = 2 \cdot p_E$ Atm.	t_A^* sec	t_B^* sec	Δ = 10 Proz. $p = 1{,}1 \cdot p_E$ Atm.	t_A^* sec	t_B^* sec	Δ = 1 Proz. $p = 1{,}01 \cdot p_E$ Atm.	t_A^* sec	t_B^* sec
					σ = 73 dyn/cm								
10^{-3}	0,1442	1,582	0,00119	0,00122	0,2884	0,01187	0,0122	0,1582	0,1187	0,122	0,1456	1,187	1,22
10^{-4}	1,442	15,82	0,0119	0,0445	2,884	0,1187	0,445	1,582	1,187	4,45	1,456	11,87	44,5
10^{-5}	14,42	158,2	0,119	32,7	28,84	1,187	327	15,82	11,87	3270	14,56	118,7	32700
												1,98 Min.	9,1 Stdn.
					σ = 23 dyn/cm								
10^{-3}	0,0454	0,5	0,01399	0,0143	0,0908	0,1399	0,143	0,05	1,399	1,43	0,0459	13,99	14,3
10^{-4}	0,454	5,0	0,1399	0,261	0,908	1,399	2,61	0,5	13,99	26,1	0,459	139,9	261
10^{-5}	4,54	50	1,399	105	9,08	13,99	1050	5,0	139,9	10500	4,59	1399	105000
							17,5 Min.			2,92 Stdn.		23,3 Min.	1,22 Tage
					σ = 1,8 dyn/cm								
10^{-3}	0,00356	0,0392	0,2255	0,303	0,00712	2,255	3,03	0,00392	22,55	30,3	0,00359	225,5	303
10^{-4}	0,0356	0,392	2,255	80,75	0,0712	22,55	807,5	0,0392	225,5	8075	0,0359	2255	80750
10^{-5}	0,356	3,92	22,55	$7{,}85 \cdot 10^4$	0,712	225,5	$7{,}85 \cdot 10^5$	0,392	2255	$7{,}85 \cdot 10^6$	0,359	22550	$7{,}85 \cdot 10^7$
												6,26 Stdn.	2,49 Jahre
					σ = 0,35 dyn/cm								
10^{-3}	0,000691	0,00761	1,158	1,56	0,001382	11,58	15,6	0,000761	115,8	156	0,000698	1158	1560
10^{-4}	0,00691	0,0761	11,58	$4{,}15 \cdot 10^2$	0,01382	115,8	$4{,}15 \cdot 10^3$	0,00761	1158	$4{,}15 \cdot 10^4$	0,00698	11580	$4{,}15 \cdot 10^5$
10^{-5}	0,0691	0,761	115,8	$4{,}03 \cdot 10^5$	0,1382	1158	$4{,}03 \cdot 10^6$	0,0761	11580	$4{,}03 \cdot 10^7$	0,0698	115800	$4{,}03 \cdot 10^8$
				4,66 Tage		19,3 Min.	46,6 Tage		3,22 Stdn.	1,278 Jahre		1,34 Tage	12,78 Jahre

1 Tag = $8{,}640 \cdot 10^4$ sec. — 1 Jahr = $3{,}155 \cdot 10^7$ sec

Tabelle XI.

Porenlänge = const. $l = 2 \cdot 10^{-1}$ cm Blasenvolumen $v = 10^{-3}$ ccm Blasenradius $\varrho = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm

					σ = 73 dyn/cm								
10^{-3}	0,1442	1,582	0,00119	0,0747	0,2884	0,01187	0,747	0,1582	0,1187	7,47	0,1456	1,187	74,7
10^{-4}	1,442	15,82	0,0119	62,900	2,884	0,1187	629,00	1,582	1,187	6290,0	1,456	11,87	62900
10^{-5}	14,42	158,2	0,119	$6{,}28 \cdot 10^4$	28,84	1,187	$6{,}28 \cdot 10^5$	15,82	11,87	$6{,}28 \cdot 10^6$	14,56	118,7	$6{,}28 \cdot 10^7$
												1,98 Min.	1,99 Jahre
					σ = 23 dyn/cm								
10^{-3}	0,0454	0,5	0,01399	0,2135	0,0908	0,1399	2,135	0,05	1,399	21,35	0,0459	13,99	213,5
10^{-4}	0,454	5,0	0,1399	199,837	0,908	1,399	1998,37	0,5	13,99	19983,7	0,459	139,9	199837
10^{-5}	4,54	50	1,399	$1{,}995 \cdot 10^5$	9,08	13,99	$1{,}995 \cdot 10^6$	5,0	139,9	$1{,}995 \cdot 10^7$	4,59	1399	$1{,}995 \cdot 10^8$
				2,3 Tage			23 Tage			230 Tage		23,3 Min.	6,3 Jahre
					σ = 1,8 dyn/cm								
10^{-3}	0,00356	0,0392	0,2255	151	0,00712	2,255	1510	0,00392	22,55	15100	0,00359	225,5	151000
10^{-4}	0,0356	0,392	2,255	$1{,}508 \cdot 10^5$	0,0712	22,55	$1{,}508 \cdot 10^6$	0,0392	225,5	$1{,}508 \cdot 10^7$	0,0359	2255	$1{,}508 \cdot 10^8$
10^{-5}	0,356	3,92	22,55	$1{,}508 \cdot 10^8$	0,712	225,5	$1{,}508 \cdot 10^9$	0,392	2255	$1{,}508 \cdot 10^{10}$	0,359	22550	$1{,}508 \cdot 10^{11}$
												6,26 Stunden	$4{,}78 \cdot 10^3$ Jahre
					σ = 0,35 dyn/cm								
10^{-3}	0,000691	0,00761	1,158	$7{,}76 \cdot 10^2$	0,001382	11,58	$7{,}76 \cdot 10^3$	0,000761	115,8	$7{,}76 \cdot 10^4$	0,000698	1158	$7{,}76 \cdot 10^5$
10^{-4}	0,00691	0,0761	11,58	$7{,}75117^5$	0,01382	115,8	$7{,}75 \cdot 10^6$	0,00761	1158	$7{,}75 \cdot 10^7$	0,00698	11580	$7{,}75 \cdot 10^8$
10^{-5}	0,0691	0,761	115,8	$7{,}75 \cdot 10^8$	0,1382	1158	$7{,}75 \cdot 10^9$	0,0761	11580	$7{,}75 \cdot 10^{10}$	0,0698	115800	$7{,}75 \cdot 10^{11}$
				24,6 Jahre		19,3 Min.	$2{,}46 \cdot 10^2$ Jahre		3,22 Stunden	$2{,}46 \cdot 10^3$ Jahre		1,34 Tage	$2{,}46 \cdot 10^4$ Jahre

3. Der Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch ein homo- bzw. polykapillares Kanalsystem.

a) Das homokapillare Kanalsystem möge aus diskreten Poren gleicher Länge und Querschnittsgröße bestehen und mit der Phase I gefüllt sein.

Bis zum Austritt der Phasengrenze aus den Poren (t_A bzw. t_A*) liegen dieselben Verhältnisse vor wie bei einer Einzelpore von gleicher Länge und Querschnittsgröße.

Ein Unterschied kann erst in der III. Stufe des Phasendurchtritts auftreten, wo die Blase nach dem Austritt der Phasengrenze auf eine sichtbare Größe heranwächst.

Bei einer Einzelpore wird die Blase bzw. der Tropfen während der gesamten Wachstumsperiode naturgemäß nur durch einen einzigen Kanal gespeist, während in einem Porensystem die Möglichkeit besteht, daß die auf den Einzelporen sitzenden unsichtbaren Blasen bzw. Tropfen bei einer bestimmten Blasengröße, die im wesentlichen von der Flächendichte der Porenöffnungen abhängt, zu einer noch unsichtbaren oder schon sichtbaren Blase zusammenfließen, die dann aus mehreren Poren gleichzeitig gespeist wird.

Diese zu einer einzigen Blase gehörenden Poren bilden gewissermaßen das „Wurzelsystem" der Blase, das sich zwangsläufig weiter ausdehnt, wenn sich die Haftfläche der Blase durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Wachstum des Blasenvolumens vergrößert.

Dieses Wachstum der Blase aus einem sich stets vergrößernden Wurzelsystem kann offenbar eine erhebliche Herabsetzung der Blasenwachstumszeit (t_B—t_A) bewirken, so daß sich — unter sonst gleichen Bedingungen — ein homokapillares Porensystem genauer und schneller vermessen lassen kann als eine Einzelpore.

Demgemäß muß sich auch die Anwendbarkeit der Methode bei Kapillarsystemen zu kleineren Porenradien verschieben lassen, als es bei der Vermessung von Einzelkapillaren möglich ist.

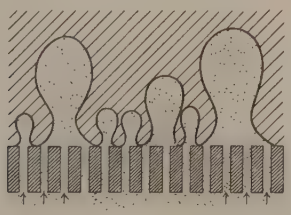


Fig. 4

b) Bei einem polykapillaren und in sich zusammenhängenden Kanalsystem, das hinsichtlich der Form und Größe des Kanalquerschnitts, der Kanallänge, der Kanalverzweigungen usw. alle möglichen Übergänge und Unterschiede aufweisen kann, sind die Verhältnisse im Prinzip dieselben wie bei einem homokapillaren Kanalsystem, denn wir können stets ein polykapillares und in sich zusammenhängendes Kanalsystem als eine Mischung vieler sich durchschneidender homokapillarer Kanalsysteme betrachten, sofern die Größe des untersuchten Membranausschnittes — verglichen mit der Größe des größten Kanalquerschnittes — und die Dichte der Kapillaren genügend groß ist.

Allerdings wird der graduelle Unterschied zwischen den beiden Systemen um so größer, je kontrastreicher das polykapillare System aufgebaut ist, aber auch bei großem Kontrast wird man annehmen können, daß die Wachstumszeit (t_B—t_A) der an zahlreichen Stellen des polykapillaren Systems entstehenden Blasen kleiner ist als bei einer Einzelkapillare, die die gleichen geometrischen Abmessungen besitzt wie die gasenden gröbsten Kapillaren des jeder Blase zugehörigen „Wurzelsystems" (das erste Auftreten vereinzelter Blasen ist in der Regel auf irgendwelche Inhomogenitäten, Löcher, Risse, dünne Stellen, Einschlüsse usw. zurückzuführen, die den homogenen Charakter des Kapillarsystems stören und hier nicht zur Diskussion stehen.)

Fig. 5

In der Fig. 5 ist der Aufbau eines derartigen Kapillarsystems schematisch dargestellt.

Die Luft hat sich durch das zusammenhängende polykapillare System einen Kanal gebahnt, der nur dadurch gekennzeichnet ist, daß in ihm der kapillare Gegendruck der Phasengrenze kleiner ist als der äußere treibende Druck.

Welche Form und Größe der Querschnitt an verschiedenen Stellen des „Luftkanals" besitzt, ist für den Vorgang selbst gleichgültig, wesentlich ist nur, daß die Luft längs dieses Weges keinen kapillaren Gegendruck zu überwinden hatte, der gleich oder größer war als der treibende Druck.

Berücksichtigt man, daß in einem polykapillaren System stets Kanäle oder kapillare Einschnürungen vorhanden sind, wo der kapillare Gegendruck nur um wenige Prozente oder um Bruchteile eines Prozents kleiner ist als der treibende Druck, so müßte man — streng genommen — eine unendlich lange Zeit warten, bis sich die wahre Gleichgewichtsströmung der Luft eingestellt hat. Während dieser Wartezeit können jedoch sprunghafte Änderungen in der Strömung auftreten, da oft schon ganz geringe Verschiebungen der Phasengrenze genügen können, um die Luft in bislang verschlossene Räume mit wesentlich kleinerem kapillarem Gegendruck gelangen zu lassen.

Hinsichtlich der Anwendbarkeit seiner Methode auf ein polykapillares Hohlraumsystem äußert sich Schlesinger folgendermaßen:

„Eine unmittelbare Messung der in geringer Anzahl vorhandenen größten Poren eines Filters wird dort möglich sein, wo dieselben noch einzeln genügend schnell die zur Sichtbarkeit nötige Menge der Phase II durchlassen, wo also der Durchmesser die Grenze von 1—2 μ (Messung mit Luft vorausgesetzt) nicht unterschreitet. Für Filter dieser Dimensionen läßt sich die Gleichung 5 unmittelbar übertragen und man wird in diesem Fall, wenn man die Messung desselben Filters entweder bei 2 verschiedenen Geschwindigkeiten der Drucksteigerung oder mit Hilfe von 2 verschiedenen Phasenpaaren ausführt, aus den nach Gl. 5 gebildeten 2 Gleichungen sowohl die Weite als die Länge der maximalen Poren berechnen können.

In Filtern, durch deren einzelne Kapillaren kein sichtbarer Durchtritt mehr möglich ist, werden natürlich auch im Verlauf der Messung zuerst die maximalen Poren mit der Phase II erfüllt, der Durchtritt durch dieselben bleibt jedoch unsicher. Wegen des ständig ansteigenden Drucks füllen sich aber auch immer engere und engere Poren des Filters, die in schnell zunehmender Anzahl vorhanden sind, und die ersten sichtbaren Tropfen oder Bläschen, bei deren Erscheinen wir den Druck ablesen, werden durch das Zusammenwirken einer sehr großen Zahl solcher engerer Poren entstanden sein.

Da nun die Zahl der Poren mit abnehmendem Radius rasch zunimmt, kann man annehmen, daß hauptsächlich das Hinzutreten einer Porengruppe von bestimmtem Radius — die genügend zahlreich sind — zum Auftreten der ersten Tropfen führt. Unter dieser Annahme kann Gleichung 5 auch auf die hier behandelten Fälle übertragen werden, aber sie ergibt nun nicht mehr die Länge und Weite der gröbsten Poren, sondern zeigt diese Werte für eine andere Porengruppe an, die sich freilich nicht streng definieren läßt. Denn mit zunehmender Dichte des Filters verschiebt sich voraussichtlich der Durchmesser der für die Messung maßgebenden Poren von Werten, die noch der maximalen Porenweite naheliegen, zu solchen, die mit der Methode der Durchflußgeschwindigkeit gemessenen ‚durchschnittlichen' Porenweite entsprechen."

Diesen Vorstellungen stimmen wir im allgemeinen zu, ohne uns jedoch auf die unterste Grenze der Anwendbarkeit (1—2 μ) der Methode festzulegen, denn es erscheint uns durchaus möglich, daß sich unter günstigen Versuchsbedingungen noch viel kleinere maximale Kapillarweiten mit genügender Genauigkeit vermessen lassen.

Diese Hoffnung ist besonders dann berechtigt, wenn man nicht mehr ausschließlich das Auftreten einzelner sichtbarer Blasen oder Tropfen beobachtet, sondern das Gesamtvolumen der Phase II mißt, das durch die Gesamtfläche des Kapillarsystems hindurchgedrückt wird; man läßt auf diese Weise gewissermaßen das Einzelvolumen aller unsichtbaren Blasen und Tropfen zu einer einzigen Blase oder einem einzigen Tropfen zusammenfließen, der natürlich um so schneller zu sichtbarer Größe heranwächst, je größer die Fläche des zu prüfenden Kapillarsystems ist.

Nach dieser Methode, mit deren Ausbau wir noch beschäftigt sind, hoffen wir die Eintrittszeit (t_E), die Austrittszeit (t_A) und die Blasenbildungszeit (t_B) bestimmen zu können.

III. Die Ergebnisse der von Knöll[8]) an Einzelkapillaren ausgeführten Messungen.

1. Die von Knöll benutzten Glaskapillaren besitzen eine Länge von $l = 1$ bis 10 cm und einen Radius von $r = 4 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ cm.

Die Messung erfolgt mit einem „konstant ansteigenden" Sauerstoffdruck auf die mit Wasser gefüllte Kapillare. (Wie diese konstante Anstiegsgeschwindigkeit des Druckes experimen-

[8]) H. Knöll, Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit, Kolloid-Z. **86**, 1 (1939); vgl. auch Zur Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweite von Filtern, Kolloid-Z. **90**, 189 (1940).

tell verwirklicht wird, beschreibt der Verfasser nicht. Wir wollen annehmen, daß es sich hierbei nicht um die Druckapparatur handelt, die der Verfasser zur Vermessung von Kapillarsystemen benutzt, denn diese Anordnung liefert keine konstante Steiggeschwindigkeit, sondern eine zeitlich abnehmende: in 1 Minute beträgt der Druckanstieg 450 mm Hg, in 2 Minuten 725 mm Hg. Diese Inkonstanz der Steiggeschwindigkeit macht natürlich eine Anwendung der Schlesinger'schen Formel unmöglich.)

Sobald die Kapillare gast, wird der am Manometer herrschende und als „*EP*-Wert" bezeichnete äußere Luftdruck abgelesen. Dann wird die äußere Drucksteigerung ausgeschaltet, so daß der im Behälter herrschende Druck (*EP*) mit fortdauerndem Luftaustritt aus der Kapillare solange abfällt, bis der herrschende Druck dem kapillaren Gegendruck der Phasengrenze in der betreffenden Kapillare das Gleichgewicht hält. Der Luftaustritt hört dann plötzlich auf, und der jetzt herrschende und als „*LP*-Wert" bezeichnete Gleichgewichtsdruck wird ebenfalls am Manometer abgelesen (vgl. Kapillarimeter nach Cassel).

Diese „*EP*- und *LP*-Werte" setzt Knöll nun in die Gl. 1 ein und berechnet den Porenradius, der auch mikroskopisch ausgemessen wird.

Es zeigt sich, daß die „*EP*-Werte" stets Radien liefern, die kleiner sind als der mikroskopische Wert, während die aus den „*LP*-Werten" berechneten Radien mit den mikroskopischen übereinstimmen — unabhängig von der Länge der betreffenden Kapillare.

Diese Feststellungen entsprechen durchaus den Erwartungen.

2. Auch die Messungen an einer Kapillare mit ovaler Querschnittsform geben eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie, wenn man zur Berechnung der Kapillarweite nicht nur — wie es Knöll tut — die Gleichung für porenförmige (Gl. 1), sondern auch die für spaltförmige Kapillaren (Gl. 2) anwendet. Die Größe der kleinen Achse der ovalen Kapillare muß dann zwischen den berechneten Werten von $2r$ und 2β liegen, und zwar um so näher an 2β, je „spaltförmiger" der ovale Querschnitt ist.

Die ovale Kapillare ist durch folgende Achsengrößen gekennzeichnet:

Große Achse: $= 613\,\mu$
Kleine Achse: $= 185\,\mu$

Der aus dem „*LP*-Wert" berechnete Porendurchmesser beträgt: $2r = 290\,\mu$.

Die aus dem „*LP*-Wert" berechnete Spaltbreite beträgt: $2\beta = 145\,\mu$.

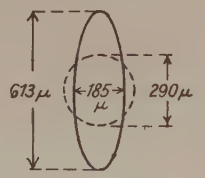


Fig. 6

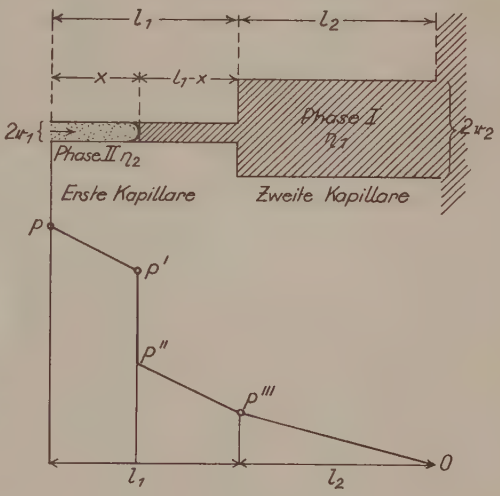


Fig. 7

3. Knöll untersucht nun den Einfluß, den verschiedene Steiggeschwindigkeiten des äußeren Druckes auf die Größe des aus dem „*EP*-Wert" nach Gl. 1 berechneten Porenradius besitzen.

Die Ergebnisse sind in der 3. Spalte der Tabelle XII wiedergegeben. Sie beziehen sich auf eine Kapillare vom Radius $r = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm und eine Länge von $l = 12{,}1$ bzw. $l = 4{,}2$ cm.

Hinsichtlich der Steiggeschwindigkeit gibt der Verfasser nur die Zeit (t) in Sekunden an (Spalte 2), innerhalb der der äußere Druck den „*EP*-Wert" erreicht hat (Spalte 1).

Setzen wir voraus, daß dieser Druckanstieg mit konstanter Geschwindigkeit erfolgte, so liefert uns der Quotient EP/t die Steiggeschwindigkeit des äußeren Druckes, die in Spalte 4 tabelliert ist (a in Atm./sec).

Man sieht deutlich, wie die von Knöll nach Gl. 1 berechneten Porenradien mit abnehmender Steiggeschwindigkeit wachsen, um für $a = 0$ einen Wert zu erreichen, der mit dem mikroskopischen Radienwert sehr gut übereinstimmt.

Wir haben nun die a- und t-Werte benutzt, um nach Gl. 4 den Porenradius zu berechnen.

Tabelle XII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
cm H_2O	t sec	r_{cm} Knöll	a Atm./sec	$\frac{t_A}{p_A}$	$\frac{p_A}{p_E}$	r_{cm}	t_B	$v_{ber.}$	$a_{ber.}$
EP-Wert 82,7	12	$1{,}75\cdot10^{-3}$	$6{,}67\cdot10^{-3}$	$\frac{10}{6{,}67\cdot10^{-2}}$	3	$5{,}4\cdot10^{-3}$	$t_A\sqrt{1{,}0092}$	$4{,}8\cdot10^{-2}$	$1{,}39\cdot10^{-4}$
53,0	51	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}007\cdot10^{-3}$	$\frac{39{,}2}{3{,}94\cdot10^{-2}}$	1,78	$5{,}0\cdot10^{-3}$			
45,0	153	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$0{,}284\cdot10^{-3}$	$\frac{110}{3{,}12\cdot10^{-2}}$	1,41	$4{,}7\cdot10^{-3}$			
41,7	252	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$0{,}160\cdot10^{-3}$	$\frac{182}{2{,}91\cdot10^{-2}}$	1,32	$4{,}7\cdot10^{-3}$			
40,7	720	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$0{,}055\cdot10^{-3}$	$\frac{479}{2{,}63\cdot10^{-2}}$	1,15	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$t_A\sqrt{1{,}00073}$	2,59	$2{,}10\cdot10^{-3}$
LP-Wert 23,2	∞	6,2	0			$6{,}4\cdot10^{-3}$			
EP-Wert 50,1	4	$2{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}213\cdot10^{-2}$	$\frac{3{,}7}{4{,}5\cdot10^{-2}}$	2,02	$5{,}25\cdot10^{-3}$	$t_A\cdot1{,}008$	$1{,}32\cdot10^{-2}$	$9{,}15\cdot10^{-4}$
37,9	21	$3{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}74\cdot10^{-3}$	$\frac{17{,}2}{3{,}0\cdot10^{-2}}$	1,36	$5{,}34\cdot10^{-3}$			
35,5	30	$4{,}05\cdot10^{-3}$	$1{,}144\cdot10^{-3}$	$\frac{25}{2{,}86\cdot10^{-2}}$	1,29	$5{,}43\cdot10^{-3}$			
32,2	72	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$0{,}434\cdot10^{-3}$	$\frac{60}{2{,}6\cdot10^{-2}}$	1,18	$5{,}44\cdot10^{-3}$	$t_A\cdot1{,}0007$	0,322	$1{,}34\cdot10^{-3}$
LP-Wert 23,2	∞	$6{,}2\cdot10^{-3}$	0			$6{,}4\cdot10^{-3}$			

Die Ergebnisse finden sich in der Spalte 6. Sie zeigen eine wesentlich bessere Annäherung an den mikroskopischen Radienwert als die von Knöll berechneten, besonders auffällig ist dabei, daß bei der kürzeren Kapillare die Abhängigkeit des Porenradius von der Steiggeschwindigkeit verschwunden ist.

Diese interessanten Feststellungen veranlaßten uns, zu prüfen, ob sich durch Berücksichtigung plausibeler Blasenvolumina eine Übereinstimmung der berechneten Radienwerte mit den mikroskopischen erzielen läßt. Die Ergebnisse dieser und vieler anderer Berechnungen waren so wenig befriedigend, daß wir schließlich den Eindruck gewannen, daß die aus den Knöll'schen Daten berechneten Steiggeschwindigkeiten nicht den wahren Verhältnissen entsprechen können. Vielleicht ist die Steiggeschwindigkeit des äußeren Druckes auch bei diesen Versuchen nur in den ersten 100 Sekunden der Versuche konstant, um dann merklich langsamer zu werden?

4. Die von Knöll gefundene empirische Beziehung, daß sich bei Kapillaren von gleichem Radius und verschiedener Länge aus zwei „*EP*-Werten", die in derselben Zeit erreicht wurden, der „*LP*-Wert" und damit der Radius der Kapillare errechnen läßt, ist eine notwendige Folgerung der Gl. 4, die man nur umzuformen braucht:

$$a t_A = \frac{2\cdot\sigma}{r} + \frac{l}{r}\sqrt{8\,a\,(\eta_1+\eta_2)}.$$

Da

$$a t_A = p_A \ (p_A \sim EP\text{-Wert})$$

und

$$\frac{2\,\sigma}{r} = p_E \ (p_E \sim LP\text{-Wert}),$$

so gilt für 2 verschieden lange Kapillaren vom Radius r und bei gleicher Steiggeschwindigkeit des äußeren Druckes:

$$\frac{(p_A)_1 - (p_E)}{(p_A)_2 - (p_E)} = \frac{l_1}{l_2}$$

$$p_E = \frac{(p_A)_2 l_1 - (p_A)_1 l_2}{l_1 - l_2}. \qquad (16)$$

Auch die Meßergebnisse an einem durchlochten Platinblech lassen sich ohne weiteres auf die obige Gleichung zurückzuführen:

Wenn die Länge der Kapillare sehr klein ist, so kann man das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung gegen das erste Glied vernachlässigen und es resultiert:

$$a t_A = \frac{2\cdot\sigma}{r} \quad \text{oder}$$

$$p_A = p_E \quad \text{oder}$$

„*EP*-Wert" = „*LP*-Wert".

Der mikroskopisch gemessene Durchmesser der Durchbohrung beträgt: $2r = 200\,\mu$. Aus dem „*LP*-Wert" berechnet Knöll: $2r = 200\,\mu$ und aus dem „*EP*-Wert": $2r = 194\mu$.

5. Schließlich interessieren noch die Meßergebnisse an Kapillaren mit verengten Stellen.

„Eine Kapillare von 90 μ Durchmesser wird in der Gebläseflamme an einer Stelle erweicht und auseinander gezogen. An der engsten Stelle wird die Kapillare durchschnitten. Sie zeigt hier einen Durchmesser von 10,7 μ." Über die Länge jeder dieser beiden Kapillarteile wird leider keine Angabe gemacht.

An dieser Kapillare wird nun mit „konstant ansteigendem Druckanstieg" der „*EP*- und *LP*-Wert" gemessen, und zwar einerseits mit der weiten Öffnung als Austrittsöffnung, anderseits mit der engen Öffnung als Austrittsöffnung.

Aus den „*LP*-Werten" berechnen sich folgende Durchmesserwerte:

Weite Austrittsöffnung: $2r = 89\ \mu$.
Enge Austrittsöffnung: $2r = 10{,}7\ \mu$.

Diese Größen stehen in bester Übereinstimmung mit den mikroskopischen Durchmesserwerten.

Bestimmt man nun die „*EP*-Werte" bei verschiedenen Steiggeschwindigkeiten des äußeren Druckes, so erhält man für jede Steiggeschwindigkeit verschiedene „*EP*-Werte" je nachdem, ob die Austrittsöffnung weit oder eng ist.

Bei langsamen Steiggeschwindigkeiten nähern sich die *EP*-Werte asymptotisch 2 verschiedenen Grenzwerten. Berechnet man aus diesen nach Gl. 1 den Porendurchmesser, so resultiert

bei enger Austrittsöffnung: $2r = 7{,}4\ \mu$
bei weiter Austrittsöffnung: $= 18{,}5\ \mu$.

Knöll schreibt hierzu: „Wenn, wie angenommen wurde, der *EP*-Wert gestattet, die engste Stelle der weiten Kapillare zu bestimmen, so war anzunehmen, daß der *EP*-Wert stets der gleiche ist, unabhängig davon, wo innerhalb der Pore oder Kapillare die engste Stelle liegt. Man sollte also annehmen, daß eine Kapillare mit einer verengten Stelle die gleiche *EP*-Wert-Kurve gibt, ganz einerlei, wo diese enge Stelle liegt.

In einer Reihe von Fällen erhielten wir auch annähernd gleiche Kurven (bei einem Verhältnis der engen zur weiten Stelle bis etwa 1 : 5). In einigen Fällen aber, bei größerer Differenz zwischen der engen und der weiten Stelle, wurden zwei verschiedene Kurven erhalten. Die extremste Abweichung bilden die obigen Werte.

Neben dem Verhältnis der engen zur weiten Stelle müssen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, Länge und Übergangswinkel der beiden verschiedenen Kapillarstücke."

Wenn es sich hier nicht um einen systematischen Versuchsfehler handelt, so ist die Beobachtung, daß bei weiter Austrittsöffnung ein größerer Durchmesserwert berechnet wird als ihn der enge Kapillarteil besitzt, außerordentlich überraschend. Normalerweise hätte man erwarten sollen, daß er kleiner als 10,7 μ ausfallen müßte.

6. Um diese Frage zu prüfen, haben wir die Schlesinger'schen Formulierungen auch auf eine aus einem weiten und einem engen Teil zusammengesetzte Kapillare ausgedehnt:

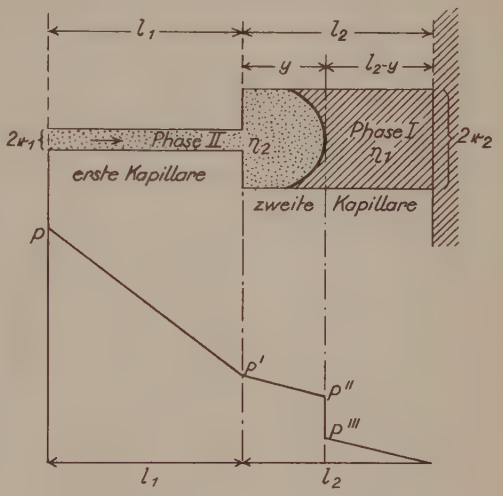


Fig. 8

Die Fig. 8 schematisiert eine aus 2 verschiedenen Kapillaren zusammengesetzte Kapillare.

Die Eintrittskapillare ist gekennzeichnet durch den Index 1 und die Austrittskapillare durch den Index 2.

Eintrittskapillare: Porenradius $= r_1$ cm
Porenlänge $= l_1$ cm
Austrittskapillare: Porenradius $= r_2$ cm
Porenlänge $= l_2$ cm

Die gesamte Kapillare ist zu Beginn des Versuches mit der Phase I gefüllt (η_1). An der Eintrittsseite grenzt sie an die verdrängende Phase II, deren Viskositätskoeffizient η_2 Poisen beträgt. An der Austrittsseite befindet sich ebenfalls die Phase I.

Läßt man nun auf die verdrängende Phase II einen Druck einwirken, dessen Größe mit konstanter Geschwindigkeit (a) von $p = 0$ ansteigt, so wird die Phasengrenze nach Überschreiten des Eintrittsdruckes

$$(p_E)_1 = \frac{2 \cdot \sigma}{r}\ \text{dyn/qcm}$$

in die erste Kapillare eindringen. Sobald sie die Kapillarlänge l_1 erreicht hat, ist der äußere

Druck auf den Wert

$$(p_A)_1 = a(t_A)_1 \text{ dyn/qcm}$$

gestiegen.

Ob die Phasengrenze nun ohne oder mit Verzögerung in die zweite Kapillare eindringt, hängt davon ab, ob der erste Austrittsdruck $(p_A)_1$ größer oder kleiner ist als der Eintrittsdruck in die zweite Kapillare: $(p_E)_2$.

Dieser zweite Eintrittsdruck muß offenbar immer kleiner sein als der erste Austrittsdruck, wenn die zweite Kapillare einen größeren Radius besitzt als die erste:

$$(p_E)_2 < (p_A)_1, \quad \text{da ja schon}$$
$$(p_E)_2 < (p_E)_1 \quad \text{ist.}$$

Ist der Radius der zweiten Kapillare aber kleiner als der Radius der ersten ($r_2 < r_1$), so können 2 verschiedene Fälle eintreten:

a) Ist $(p_A)_1 > (p_E)_2$, so erfährt die Phasengrenze keine Verzögerung beim Eintritt in die zweite Kapillare.

b) Ist $(p_A)_1 < (p_E)_2$, so tritt offenbar eine Verzögerung ein, bis der äußere Druck so hoch gestiegen ist, daß er den kapillaren Gegendruck in der zweiten Kapillare überwinden kann.

Der mathematischen Beschreibung des Phasendurchtritts durch eine zusammengesetzte Kapillare legen wir folgenden Zustand zugrunde:

Zur Zeit t befindet sich die Phasengrenze noch in der ersten Kapillare, und zwar in der Entfernung x von der Eintrittsöffnung (Fig. 8).

Die Verteilung des Druckes längs der zusammengesetzten Kapillare ist folgende:

Längs der Strecke x herrscht der Druckabfall $(p—p')$
Längs der Strecke $l_1—x$ „ „ „ $(p''—p''')$
Längs der Strecke l_2 „ „ „ $(p'''—0)$

Das im Zeitelement dt unter diesen Druckdifferenzen verschobene Volumen beträgt in beiden Kapillaren und für beide Phasen dv.

Es ist bestimmt durch die Gleichungen:

$$dv = \frac{r_1^4 \pi (p—p') dt}{8 \eta_2 x} \quad \text{(Phase II in der 1. Kapillare)} \quad (17)$$

$$dv = \frac{r_1^4 \pi (p''—p''') dt}{8 \eta_1 (l_1—x)} \quad \text{(Phase I in der 1. Kapillare)}$$

$$dv = \frac{r_2^4 \pi (p''') dt}{8 \eta_1 l_2} \quad \text{(Phase I in der 2. Kapillare).}$$

Berücksichtigt man, daß

$$p'—p'' = p_E = \frac{2 \cdot \sigma}{r_1}$$
$$p = at \quad \text{und}$$
$$dv = r_1^2 \pi \cdot dx$$

ist, so führt die Kombination dieser Beziehungen zu der Differentialgleichung:

$$8 x dx (\eta_2 - \eta_1) + 8 \eta_1 l_1 dx = r_1^2 a t dt - r_1 2 \sigma dt - 8 \eta_1 l_2 \frac{r_1^4}{r_2^4} dx. \quad (18)$$

Die Integration zwischen den Grenzen:

$$t = (t_E)_1 \text{ und } t = (t_A)_1$$
$$= \frac{2 \cdot \sigma}{a r_1}$$
$$x = 0 \text{ und } x = l_1$$

führt zu der gesuchten Gleichung:

$$(t_A)_1 - \frac{2\sigma + l_1 \sqrt{8 a (\eta_1 + \eta_2) + 16 \eta_1 a l_2 r_1^4 / l_1 r_2^4}}{a r_1} \cdot \text{Sek.} \quad (19)$$

Diese Gleichung liefert also die Zeit bis zum Austritt der Phasengrenze aus der ersten Kapillare. Der zugehörige Druck ergibt sich ohne weiteres aus der Beziehung:

$$(p_A)_1 = a (t_A)_1.$$

Befindet sich die Phasengrenze zur Zeit t in der zweiten Kapillare und zwar y cm von ihrer Eintrittsöffnung entfernt, so ist die Druckverteilung folgende (Fig. 8):

Längs der Strecke l_1 herrscht der Druckabfall: $(p—p')$
Längs der Strecke y „ „ „ $(p'—p'')$
Längs der Strecke $l_2—y$ „ „ „ $(p'''—0)$

Für das im Zeitelement dt verschobene Volumen dv gelten die Beziehungen:

$$dv = \frac{r_1^4 \pi (p—p') dt}{8 \eta_2 \cdot l_1} \quad \text{(Phase II in der 1. Kapillare)} \quad (20)$$

$$= \frac{r_2^4 \pi (p'—p'') dt}{8 \eta_2 y} \quad \text{(Phase II in der 2. Kapillare)}$$

$$= \frac{r_2^4 \pi (p''') dt}{8 \eta_1 (l_2—y)} \quad \text{(Phase I in der 2. Kapillare).}$$

Ferner gilt:

$$p''—p''' = (p_E)_2 = \frac{2 \cdot \sigma}{r_2}$$
$$p = at$$
$$dv = r_2^2 \pi \, dy$$

Die Kombination dieser Beziehungen liefert die Differentialgleichung:

$$8 y dy (\eta_2 - \eta_1) + 8 \eta_1 l_2 dy = r_2^2 a t dt - r_2 2 \sigma dt - 8 \eta_2 l_1 \frac{r_2^4}{r_1^4} dy. \quad (21)$$

Die Integration zwischen den Grenzen:

$$t = (t_A)_1 \text{ und } t = (t_A)_2$$
$$= \frac{(p_A)_1}{a}$$
$$y = 0 \text{ und } y = l_2$$

führt zu der gesuchten Gleichung:

$$(t_A)_2 = \frac{2\sigma + l_2 \sqrt{8 a (\eta_2 + \eta_1) + 16 \eta_2 a l_1 r_2^4 / l_2 r_1^4 + 4\sigma^2 / l_2^2 + r_2^2 (p_A)_1^2 / l_2^2 — r_2 4 \sigma (p_A)_1 / l_2^2}}{a \cdot r_2} \text{ Sek.} \quad (22)$$

$(p_A)_2 = a \cdot (t_A)_2 \cdot \text{dyn/qcm.}$

Wird in diesem Ausdruck

$$(p_A)_1 = (p_E)_2 = \frac{2\sigma}{r_2},$$

so vereinfacht er sich zu:

$$(t_A)_2 = \frac{2\sigma + l_2\sqrt{8a(\eta_2+\eta_1)+16\eta_2 a l_1 r_2^4/l_2 r_1^4}}{a r_2} \text{ Sek.} \quad (23)$$

Diese Gleichung entspricht in ihrem Aufbau ganz der Gl. 19.

Der Anwendungsbereich der verschiedenen Gleichungen ist nun folgender:

Bis zum Eintritt der Phasengrenze in die erste Kapillare gilt:

$$(t_E)_1 = \frac{2\sigma}{r_1 \cdot a}$$

$$(p_E)_1 = a \cdot (t_E)_1.$$

Die Durchwanderung der ersten Kapillare ist gekennzeichnet durch die Gl. 19.

Ist der Austrittsdruck

$$(p_A)_1 \gtrless (p_E)_2$$

— was stets der Fall ist, wenn $r_2 > r_1$ ist — so tritt die Phasengrenze ohne Verzögerung in die zweite Kapillare ein und Gleichung 22 wird anwendbar.

Ist der Austrittsdruck $(p_A)_1 < (p_E)_2$, so kann die Phasengrenze erst dann in die zweite Kapillare eintreten, wenn der äußere Druck $p > (p_E)_2$ wird. Die dazu erforderliche Zeit beträgt:

$$(t_E)_2 = \frac{2\sigma}{r_2 \cdot a} = (t_A)_1 + \left(\frac{2\sigma}{r_2 \cdot a} - \frac{(p_A)_1}{a}\right).$$

In diesem Fall muß Gl. 23 benutzt werden.

In den Tabellen XIII—XVI sind für eine zusammengesetzte Kapillare, die aus 2 verschieden weiten — und oft auch aus 2 verschieden langen — Teilen besteht, die Austrittsdrucke $(p_A)_2$ bei weiter bzw. enger Austrittsöffnung angegeben (Spalte 10).

Die Steiggeschwindigkeit des äußeren Druckes beträgt in allen Fällen $a = 10^3$ dyn/sec (oder $0{,}988\ 10^{-3}$ · Atm/sec).

Insgesamt sind 15 verschiedene Versuchsbedingungen durchgerechnet worden. Jeder Versuch setzt sich dabei aus 2 Zahlenreihen zusammen, von denen sich die mit *a* bezeichnete Reihe auf die Anordnung mit weiter Austrittsöffnung und die mit *b* bezeichnete Reihe auf die mit enger Austrittsöffnung bezieht.

Oberhalb jeder Zahlenreihe befindet sich eine kleine Skizze über die Lage der Kapillare zur Druckrichtung, außerdem finden sich dort auch die Angaben über ihre Größenverhältnisse und über das verwendete Phasenpaar.

Die Symbole in den 10 Spalten haben folgende Bedeutung:

Spalte 1: $(p_E)_1$ = Eintrittsdruck für die erste Kapillare (Gl. 1).

Spalte 2: $(t_E)_1$ = Eintrittszeit für die erste Kapillare [= $(p_E)_1/a$].

Spalte 3: $(t_A)_1{}^0$ = Austrittszeit für die erste Kapillare, wenn die zweite nicht vorhanden wäre (Gl. 4).

Spalte 4: $(t_A)_1$ = Austrittszeit für die erste Kapillare, wenn die zweite vorhanden ist (Gl. 19).

Spalte 5: $(p_A)_1$ = Austrittsdruck für die erste Kapillare [$(p_A)_1 = a\,(t_A)_1$].

Spalte 6: $(p_E)_2$ = Eintrittsdruck für die zweite Kapillare (Gl. 1).

Spalte 7: $(t_E)_2$ = Eintrittszeit für die zweite Kapillare.

Spalte 8: $(t_A)_2{}^0$ = Austrittszeit für die zweite Kapillare, wenn die erste nicht vorhanden wäre (Gl. 4).

Spalte 9: $(t_A)_2$ = Austrittszeit für die zweite Kapillare, wenn die erste vorhanden ist (Gl. 22 bzw. 23).

Spalte 10: $(p_A)_2$ = Austrittsdruck für die zweite Kapillare [$(p_A)_2 = a\,(t_A)_2$].

Allgemein zeigt sich, daß die Austrittsdrucke $(p_A)_2$ stets verschiedene Werte aufweisen, je nachdem ob die Austrittsöffnung eng oder weit ist.

Erwartungsgemäß ist der Austrittsdruck $(p_A)_2$ immer größer als der Eintrittsdruck der engen Kapillare.

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse der Tabelle XIII, so sieht man, daß in den ersten 4 Versuchen die Unterschiede der $(p_A)_2$-Werte nur sehr klein sind:

Bei weiter Austrittsöffnung ist der Austrittsdruck immer etwas größer als bei enger Austrittsöffnung.

In den beiden nächsten Versuchen kehren sich aber diese Verhältnisse um.

Worauf ist dieser Unterschied zurückzuführen?

Wenn die Eintrittsöffnung (Versuch 1—3) eng ist, so muß der äußere Druck erst auf einen sehr hohen Wert steigen, bis die Phasengrenzfläche in die Kapillare eindringt. Bei ihrem Eintritt in die weite Kapillare besitzt sie daher einen großen Drucküberschuß, so daß sie sich in relativ kurzer Zeit durch die weite Kapillare hindurchbewegt.

Besitzt die Eintrittsöffnung aber einen großen Querschnitt, so tritt die Phasengrenzfläche schon bei einem kleinen Eintrittsdruck in die erste Kapillare ein, aber sie kann erst dann in die enge

Tabelle XIII.

(1a)

$a = 10^8$ dyn/sec $\quad \sigma = 73$ dyn/cm $\quad l_1 = l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$= 0{,}988 \cdot 10^{-8}$ Atm./sec $\quad \eta_1 = 1{,}065 \cdot 10^{-2} \quad r_1 = 10^{-4}$ cm
$\eta_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4} \quad r_2 = 10^{-3}$ cm

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(p_E)_1$ Atm.	$(t_E)_1$ sec	$(t_A)_1{}^0$ sec	$(t_A)_1$ sec	$(p_A)_1$ Atm.	$(p_E)_2$ Atm.	$(t_E)_2$ sec	$(t_A)_2{}^0$ sec	$(t_A)_2$ sec	$(p_A)_2$ Atm.
1,442	14660	1478,61	1478,62	1,460	0,1442	146	147,86	1479,17	1,461
(1b)									

$l_1 = l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$r_1 = 10^{-3}$ cm
$r_2 = 10^{-4}$ cm

0,1442	146	147,86	407,0	0,402	1,442	1460	1478,61	1478,61	1,460
(2a)									

$l_1 = 1$ cm
$l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$r_1 = 10^{-4}$ cm
$r_2 = 10^{-3}$ cm

1,442	1460	1553,08	1553,082	1,537	0,1442	146	147,86	1559,1	1,538
(2b)									

$l_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$l_2 = 1{,}0$ cm
$r_1 = 10^{-3}$ cm
$r_2 = 10^{-4}$ cm

0,1442	146	147,86	729,7	0,720	1,442	1460	1553,08	1553,08	1,536
(3a)									

$l_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$l_2 = 1{,}0$ cm
$r_1 = 10^{-4}$ cm
$r_2 = 10^{-3}$ cm

1,442	1460	1478,61	1478,625	1,460	0,1442	146	155,30	1480,4	1,464
(3b)									

$l_1 = 1{,}0$ cm
$l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$r_1 = 10^{-3}$ cm
$r_2 = 10^{-4}$ cm

0,1442	146	155,30	729,68	0,720	1,442	1460	1478,61	1478,61	1,461
(4a)									

$l_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$l_2 = 10{,}0$ cm
$r_1 = 10^{-4}$ cm
$r_2 = 10^{-3}$ cm

1,442	1460	1478,61	1478,70	1,46	0,1442	146	239,08	1502,85	1,485
(4b)									

$l_1 = 10{,}0$ cm
$l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$r_1 = 10^{-3}$ cm
$r_2 = 10^{-4}$ cm

0,1442	146	239,08	1994,45	1,970	1,442	1460	1478,61	1996,2	1,973
(5a)									

$l_1 = 10$ cm
$l_2 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$r_1 = 10^{-4}$ cm
$r_2 = 10^{-3}$ cm

1,442	1460	2390,8	2390,81	2,36	0,1442	146	147,86	2406	2,38
(5b)									

$l_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ cm
$l_2 = 10$ cm
$r_1 = 10^{-3}$ cm
$r_2 = 10^{-4}$ cm

0,1442	146	147,86	1991,54	1,969	1,442	1460	2390,8	2530	2,50

Tabelle XIV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(p_E)_1$ Atm.	$(t_E)_1$ sec	$(t_A)_1{}^0$ sec	$(t_A)_1$ sec	$(p_A)_1$ Atm.	$(p_E)_2$ Atm.	$(t_E)_2$ sec	$(t_A)_2{}^0$ sec	$(t_A)_2$ sec	$(p_A)_2$ Atm.
				„Wasser—Luft“.					
	$\sigma = 73$ dyn/cm $\eta_1 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Poisen		→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-4}$ cm $r_2 = 10^{-2}$ cm			
1,442	1460	1553,08	1553,295	1,535	0,01442	14,6	15,53	2306,95	2,28
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(6b)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-2}$ cm $r_2 = 10^{-4}$ cm			
0,01442	14,6	15,53	13063,1	12,9	1,442	1460	1553,08	13080,0	12,91
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(7a)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-5}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
14,42	14600	15530,8	15532,95	15,35	0,1442	146	155,3	23080	22,83
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(7b)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-5}$ cm			
0,1442	146	155,3	130631	129,1	14,42	14600	15530,8	130960	129,3
				„Isobutylalkohol—Luft“.					
	$\sigma = 23$ dyn/cm $\eta_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm		→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-5}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
4,54	4600	6362,9	6392,9	6,315	0,0454	46	63,929	18166	17,94
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(8b)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-5}$ cm			
0,0454	46	63,929	253046	250	4,54	4600	6392,9	253100	250
				„Isobutylalkohol—Wasser“.					
	$\sigma = 1{,}8$ dyn/cm $\eta_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen		→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-5}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
0,3558	360	2373	2373	2,343	0,003558	3,6	23,73	130603	129
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(9b)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-5}$ cm			
0,003558	3,6	23,73	253003	250	0,3558	360	2373	253003	250
				„Isobutyl-Methylalkohol—Wasser“.					
	$\sigma = 0{,}35$ dyn/cm $\eta_1 = 4 \cdot 10^{-2}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen		→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-5}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
0,0346	35	2083	2083	2,06	0,000346	0,35	20,83	130500	129
						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm			
(10b)			→ r_1		r_2	$r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-5}$ cm			
0,000346	0,35	20,83	253000	250	0,0346	35	2083	253570	251

zweite Kapillare eindringen, wenn der Austrittsdruck $(p_A)_1$ größer als der Eintrittsdruck $(p_E)_2$ geworden ist. Hierbei kann die gesamte Austrittszeit und damit auch der Austrittsdruck $(p_A)_2$ kleiner ausfallen als im ersten Versuch, wenn die räumlichen Abmessungen der Kapillarteile entsprechend gewählt sind.

Handelt es sich aber um eine sehr lange weite Kapillare, die mit einer sehr kurzen engen Kapillare verbunden ist oder umgekehrt (Versuch 4 und 5), so wird in der Regel bei weiter Austrittsöffnung der Austrittsdruck kleiner sein als bei enger Austrittsöffnung, sofern die verdrängende Phase einen kleineren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängte Phase.

Denn bei weiter Austrittsöffnung wird das große Volumen der viskoseren Phase fast ausschließlich durch die weite Kapillare transportiert, während es bei enger Austrittsöffnung in seiner Gesamtheit die enge Kapillare passieren muß. Infolgedessen verläuft der Transport der Phasengrenze hier schneller, wenn die Austrittsöffnung weit ist, als bei enger Austrittsöffnung.

Besonders deutlich kommt dies in den Ergebnissen der Tabelle XIV zum Vorschein, wo der Größenunterschied zwischen den Kapillarweiten 2 Zehnerpotenzen beträgt.

Man sieht jetzt, daß bei gleicher Kapillarlänge ($l_1 = l_2 = 1$ cm) und bei allen Phasenpaaren die weite Austrittsöffnung stets einen viel kleineren Austrittsdruck bzw. eine viel kleinere Austrittszeit liefert als die enge Austrittsöffnung.

Bei weiter Austrittsöffnung besteht naturgemäß auch in jeder Versuchsreihe ein erheblicher Unterschied zwischen den $(p_A)_1$ und $(p_A)_2$-Werten, während er bei enger Austrittsöffnung fast völlig verloren geht, weil jetzt das große Volumen der viskoseren Phase den Zahlenwert der Austrittszeit und des Austrittsdruckes bestimmt. Die Größe der Grenzflächenspannung selbst tritt gegen diese Einflüsse ganz in den Hintergrund.

In der Tabelle XV sind die Rechnungen für gleich lange Kapillarteile ($l_1 = l_2 = 1$ cm) durchgeführt, deren Radien sich um 1 Zehnerpotenz unterscheiden, aber verschiedene Absolutwerte aufweisen.

Es zeigt sich, daß bei diesen Abmessungen die weite Austrittsöffnung einen größeren Austrittsdruck liefert als die enge Austrittsöffnung — wie es auch bei den Versuchen 1—3 der Fall war.

Die Austrittsdrucke wachsen im übrigen mit abnehmendem Porenradius linear an.

Die letzte Tabelle XVI enthält die Ergebnisse für zwei gleich lange Kapillarteile ($l_1 = l_2 = 1$ cm) vom Radius $r = 10^{-3}$ und 10^{-4} cm.

Die beiden ersten Versuchsreihen (Nr. 14) beziehen sich auf ein Phasenpaar mit der Grenzflächenspannung $\sigma = 73$ Dyn/cm und gleich großen Viskositätskoeffizienten ($\eta_1 = \eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen).

Man sieht, daß bei weiter Austrittsöffnung der Austrittsdruck aus der vorgeschalteten engen Kapillare $(p_A)_1$ identisch wird mit dem Austrittsdruck $(p_A)_2$ bei enger Austrittsöffnung. Im ersten Fall muß die Phasengrenzfläche aber noch die zweite Kapillare durchwandern. Infolgedessen steigt der äußere Druck noch weiter an. Da die verdrängende Phase aber einen hohen Viskositätskoeffizienten besitzt ($1{,}056 \cdot 10^{-2}$ statt wie früher $1{,}8 \cdot 10^{-4}$), so ist auch der Druckanstieg beträchtlich größer als bei einem kleinen Viskositätskoeffizienten.

Demzufolge muß auch der Austrittsdruck $(p_A)_2$ aus der weiten Austrittsöffnung größer ausfallen als aus der engen Austrittsöffnung.

Die beiden letzten Versuchsreihen (Nr. 15) beziehen sich auf eine Anordnung, bei der die verdrängte Phase einen wesentlich kleineren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängende:

$$\eta_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot \eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}.$$

Die Ergebnisse sind ganz ähnlich denen der vorhergehenden Versuchsreihe, weil die Geschwindigkeit des Vorganges hier fast völlig von dem hohen Viskositätskoeffizienten der verdrängenden Phase bestimmt wird.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch eine aus einem weiten und einem engen Teil zusammengesetzte Kapillare ein Vorgang ist, der durch das Zusammenspiel vieler Variablen kompliziert wird. Aus diesem Grunde lassen sich Aussagen von allgemeinerer Bedeutung schlecht machen, und es ist immer ratsam, jede Versuchsanordnung genau durchzurechnen, wenn man sich vor Trugschlüssen bewahren will.

Vielleicht kann man hervorheben, daß im allgemeinen der Durchtritt schneller erfolgt, wenn die Grenzfläche zunächst in den weiten und dann in den engen Kapillarteil eindringt als umgekehrt. Diese Aussage muß jedoch dadurch eingeschränkt werden, daß sich sowohl durch Änderungen in den Volumverhältnissen der beiden Kapillarräume wie durch veränderte Viskositätsverhältnisse diese Ergebnisse wesentlich ändern und umkehren können.

Tabelle XV.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(p_E)_1$ Atm.	$(t_E)_1$ sec	$(t_A)_1{}^0$ sec	$(t_A)_1$ sec	$(p_A)_1$ Atm.	$(p_E)_2$ Atm.	$(t_E)_2$ sec	$(t_A)_2{}^0$ sec	$(t_A)_2$ sec	$(p_A)_2$ Atm.
(11 a)	$\sigma = 73$ dyn/cm $\eta_1 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Poisen	→ r_1			r_2	$l_1 = l_2 = 1$ cm $r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-2}$ cm			
0,1442	146	155,308	155,310	0,1536	0,01442	14,6	15,5308	156,375	0,1545
(11 b)			→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-2}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
0,01442	14,6	15,5308	145,10	0,1433	0,1442	146	155,308	155,3081	0,1535
(12 a)			→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-4}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
1,442	1460	1553,08	1553,10	1,536	0,1442	146	155,308	1563,75	1,545
(12 b)			→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-4}$ cm			
0,1442	146	155,308	1451,00	1,433	1,442	1460	1553,08	1553,081	1,536
(13 a)			→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-5}$ cm $r_2 = 10^{-4}$ cm			
14,42	14600	15530,8	15531,0	15,36	1,442	1460	1553,08	15637,5	15,45
(13 b)			→ r_1		r_2	$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-4}$ cm $r_2 = 10^{-5}$ cm			
1,442	1460	1553,08	14510,0	14,33	14,42	14600	15530,8	155308,1	15,36

Tabelle XVI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(p_E)_1$ Atm.	$(t_E)_1$ sec	$(t_A)_1{}^0$ sec	$(t_A)_1$ sec	$(p_A)_1$ Atm.	$(p_E)_2$ Atm.	$(t_E)_2$ sec	$(t)_{A_2}{}^0$ sec	$(t_A)_2$ sec	$(p_A)_2$ Atm.
(14 a)	$\sigma = 73$ dyn/cm $\eta_1 = \eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen					$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-4}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
1,442	1460	1590,5	1590,545	1,572	0,1442	146	159,05	2096	2,07
(14 b)						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-4}$ cm			
0,1442	146	159,05	1451,6	1,438	1,442	1460	1590,5	1590,545	1,572
(15 a)	$\sigma = 73$ dyn/cm $\eta_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Poisen $\eta_2 = 1{,}065 \cdot 10^{-2}$ Poisen					$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-4}$ cm $r_2 = 10^{-3}$ cm			
1,442	1460	1553,08	1553,081	1,536	0,1442	146	155,308	2067,8	2,043
(15 b)						$l_1 = l_2 = 1{,}0$ cm $r_1 = 10^{-3}$ cm $r_2 = 10^{-4}$ cm			
0,1442	146	155,308	315,96	0,312	1,442	1460	1553,08	1553,1	1,536

In keinem der hier behandelten Fälle ist aber — wie es den Beobachtungen Knöll's entspricht — der Austrittsdruck $(p_A)_2$ kleiner als der Eintrittsdruck für den engen Kapillarteil. Dieses Resultat kann auch für alle anderen Versuchsbedingungen nicht erwartet werden.

Einer rechnerischen Berücksichtigung der Blasenbildungszeit steht nichts im Wege. Sie lohnt sich jedoch erst dann, wenn man nicht nur über das Blasen- bzw. Tropfenvolumen, sondern auch über den gesamten zeitlichen Ablauf des Grenzflächendurchtritts durch einfache und zusammengesetzte Einzelkapillaren sichere experimentelle Angaben machen kann. Von dieser Grundlage aus läßt sich dann die Methode auch auf homo- und polykapillare Hohlraumsysteme anwenden, wobei vielleicht die von Berndel[9]) hergestellten homokapillaren Filter nützliche Dienste zur Bestimmung der Blasenwachstumszeit leisten können, sofern die Flächendichte der Porenöffnungen genügend groß gemacht wird, um mit derjenigen der gewöhnlichen polykapillaren Hohlraumsysteme vergleichbar zu werden.

Wir hoffen, im experimentellen Teil dieser Arbeit auch auf diese Fragen näher eingehen zu können.

Zusammenfassung.

I. Im ersten Teil wird der Zusammenhang zwischen dem kapillaren Gegendruck und der Kapillarweite kurz diskutiert.

II. Im zweiten Teil wird zunächst die Theorie des Durchtritts einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren behandelt, wobei der Durchtritt entweder mit einem konstanten Überdruck oder mit einem ansteigendem Überdruck von konstanter Steiggeschwindigkeit erzwungen wird.

Im ersten Fall schließt sich die vorliegende Arbeit an die von Erbe, im zweiten Fall an die von Schlesinger entwickelten Grundvorstellungen und Formulierungen an.

Die Weiterführung der Theorie erstreckt sich im wesentlichen auf die Berechnung der Blasen- bzw. Tropfenwachstumszeit, wobei allerdings der kapillare Krümmungsdruck der Blase vernachlässigt wird.

Der Durchtritt der Phase durch eine Kapillare wird dann durch 3 charakteristische Zeitgrößen gekennzeichnet:

durch die „Eintrittszeit" der Grenzfläche in die Kapillare (t_E),

durch die „Austrittszeit" der Grenzfläche aus der Kapillare (t_A) und

durch die „Blasenbildungszeit" (t_B).

Die „Blasenwachstumszeit" ergibt sich aus der Differenz $(t_B - t_A)$.

Durch Multiplikation mit der Steiggeschwindigkeit des äußeren Druckes findet man den zugehörigen „Eintrittsdruck" (p_E), „Austrittsdruck" (p_A)" und „Blasenbildungsdruck" (p_B).

Für verschiedene Versuchsbedingungen werden diese 3 charakteristischen Zeiten berechnet und in Tabellen zusammengestellt.

Aus diesen Zahlenangaben werden die äußere und innere Anwendbarkeit der Schlesinger'schen Methode zur Berechnung der Weite und Länge von Einzelkapillaren diskutiert und ihre Grenzen abgesteckt. Für die innere Anwendbarkeit der Methode, d. h. für die richtige Berechnung des Porenradius und der Porenlänge, ist es von entscheidender Bedeutung, daß der beim Erkennen der Blase bzw. des Tropfens abgelesene äußere Druck (Blasenbildungsdruck p_B) möglichst wenig den formelmäßig verwendbaren Austrittsdruck p_A übersteigt. Das ist der Fall, wenn die Blasenbildungszeit $(t_B - t_A)$ sehr klein gegen die Austrittszeit t_A ist.

Durch folgende Versuchsbedingungen läßt sich diese Voraussetzung verwirklichen:

1. Durch mikroskopische Beobachtung läßt sich die Erkennbarkeit der Blase bzw. des Tropfens nach kleineren Blasen- oder Tropfengrößen verschieben und dadurch die Wachstumszeit verkleinern.

2. Durch Verwendung einer verdrängenden Phase, die einen kleineren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängte Phase (z. B. Luft—Wasser), wird ebenfalls die Wachstumszeit herabgesetzt.

3. Durch Verwendung einer verdrängten Phase, die einen viel größeren Viskositätskoeffizienten besitzt als die verdrängende Phase, wird die Austrittszeit heraufgesetzt.

4. Durch Vergrößerung der Porenlänge wird ebenfalls die Austrittszeit vergrößert.

5. Durch Vergrößerung der Grenzflächenspannung wird — in analoger Weise wie durch Vergrößerung der Porenlänge oder des Viskositätskoeffizienten der verdrängten Phase — die Austrittszeit erhöht.

6. Eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung kommt — zwecks Einhaltung günstiger Versuchsbedingungen — lediglich der äußeren Anwendbarkeit der Methode zugute.

Wendet man die Methode auf homo- und polykapillare Hohlraumsysteme an, so kann die

[9]) Joh. Berndel, Filter mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Dimensionen, Kolloid-Z. **90**, 194 (1940).

Wachstumszeit noch dadurch herabgesetzt werden, daß die Blase bzw. der Tropfen gleichzeitig aus mehreren Kapillaren gespeist wird.

Über den Durchtritt der Phasengrenze durch ein homo- und polykapillares Hohlraumsystem werden nur qualitative Angaben gemacht.

III. Im dritten Teil werden die Ergebnisse der von Knöll ausgeführten Messungen an einfachen Einzelkapillaren diskutiert und mit den Forderungen der Theorie in befriedigende Übereinstimmung gebracht.

Der Durchtritt der Grenzfläche durch eine aus einem weiten und einem engen Teil zusammengesetzte Kapillare wird mathematisch formuliert und für 15 verschiedene Versuchsausführungen berechnet.

Im allgemeinen erfolgt der Durchtritt schneller, wenn — unter sonst gleichen Bedingungen — die Grenzfläche zunächst in den weiten und dann in den engen Kapillarteil eintritt als umgekehrt, d. h. der Austrittsdruck bei enger Austrittsöffnung ist im allgemeinen kleiner als bei weiter Austrittsöffnung. Diese Ergebnisse können sich jedoch umkehren oder verstärken, wenn die Volumenverhältnisse der Kapillarräume oder die Viskositätsverhältnisse der Phasen genügend verändert werden. Der Austrittsdruck aus einer zusammengesetzten Kapillare ist stets größer als der Eintrittsdruck für ihren engen Kapillarteil.

Mit dieser grundlegenden Forderung stimmen jedoch die Meßergebnisse Knölls an einer zusammengesetzten Kapillare nicht überein. Knöll findet, daß nur bei enger Austrittsöffnung diese Bedingung erfüllt ist, während bei weiter Austrittsöffnung der Austrittsdruck kleiner ist als der Eintrittsdruck für den engen Kapillarteil.

Eine rechnerische Berücksichtigung der Blasenbildungszeit verspricht erst Erfolg, wenn nicht nur über das Blasen- bzw. Tropfenvolumen, sondern auch über den gesamten zeitlichen Ablauf des Grenzflächendurchtritts durch einfache und zusammengesetzte Einzelkapillaren sichere experimentelle Angaben vorliegen. Erst diese Grundlagen ermöglichen eine erfolgversprechende Anwendung der hier beschriebenen Methoden auf homo- und polykapillare Hohlraumsysteme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren Dank aus.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Dir.: Prof. Dr. The Svedberg).

Messung der Dialyse von Seife in wässeriger Lösung.

Von Ole Lamm (Upsala, Schweden). (Eingegangen am 28. April 1940)

Einleitung.

Die Dialyse oder Membrandiffusion ist für die Aufklärung der Konstitution der Seifenlösungen verhältnismäßig wenig herangezogen worden. Von neueren Arbeiten auf diesem Gebiete ist auf eine Arbeit von H. Kröper[1]) hinzuweisen (1). Dialyseverfahren zum Reinigen von Seifen finden sich in der Patentliteratur. Die übliche Vorstellung, die man sich über den Dialyseverlauf einer Seifenlösung macht (vgl. Lederer, Kolloidchemie der Seifen, Hdb. der Kolloidwissenschaft, Bd. V) ist, daß durch Hydrolyse freigemachtes Alkali durch die Membran hinauswandert und daß die zurückbleibende Hauptmenge der Seife dadurch allmählich saurer wird und schließlich als freie Fettsäure oder saures Salz aus der Lösung ausgefällt wird. Man setzt hierbei eine im Grenzfall unbeschränkte Menge Außenflüssigkeit vor-

[1]) Diese Arbeit war dem Verfasser nur im Referat zugänglich. — Von neueren zusammenfassenden Darstellungen siehe auch Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. IV (Wien und Berlin 1939).

aus, wie sie etwa im Dialysator von H. und W. Brintzinger (2) realisiert worden ist. Es hat dies Verfahren den Vorteil, daß mit einer nur kleinen Menge Lösung gearbeitet werden kann. Gerade bei Seifenlösungen wäre aber der entgegengesetzte Grenzfall eines großen Lösungsvolumens und einer kleinen Menge Außenflüssigkeit für das Studium der Membrandiffusion entschieden vorteilhafter, da dadurch der Einfluß der Hydrolyse abgeschwächt wird, weil diese infolge Nichtabführung des Alkalis am Fortschreiten in der oben beschriebenen Weise gehindert wird. Vielmehr kann die Lösung in diesem Falle als während der ganzen Dialyse von fast unveränderlicher Zusammensetzung betrachtet werden.

Es schien von Interesse, diese Dialyse oder Diffusion durch eine halbdurchlässige Membran quantitativ zu verfolgen, um den Unterschied zwischen einer Seifenlösung und einer kristalloiden Lösung auch in dieser Hinsicht studieren zu können. Theoretisch sind die Verhältnisse natürlich komplizierter als im Falle der freien Diffusion, deren Konzentrationsabhängigkeit neuerdings von H. Högberg und Verfasser (3) mittels der refrak-

tometrischen Skalenmethode an einigen Seifenlösungen gemessen wurde.

Bekanntlich bietet die Bestimmung der Dispersität der Seifenlösungen ganz spezielle Schwierigkeiten. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in diesen Lösungen, in denen verschiedene Partikelgrößenklassen (sowie Gelzustände) verwirklicht werden können, ist nicht außer acht zu lassen, daß es sich nicht immer um reproduzierbare Gleichgewichte handelt, sondern daß auch Verzögerungserscheinungen mitspielen können. Wegen der Langsamkeit der Dialyse ist in diesem Falle für Gleichgewichtseinstellung während der Konzentrationsänderung verhältnismäßig gut gesorgt. Die Messungen betreffen niedrige Konzentrationen (unter 0,05 n) bei Zimmertemperatur. Versuchssubstanz war Na-laureat sowie zum Vergleich K-azetat.

Versuchsanordnung.

Die einfache Anordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Zwei Flaschen von gleicher Halsweite sind am oberen Rande plangeschliffen. Mit der

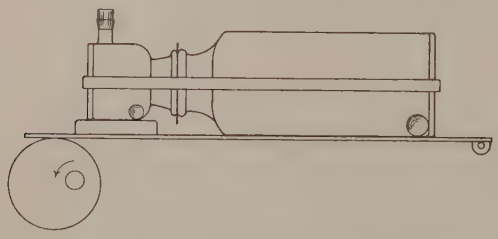


Fig. 1. Meßdialysator. Die Membran ist zwischen den plangeschliffenen Randflächen zweier Flaschen ungleicher Größe eingespannt. Die Dialysierrichtung geht von der großen in die kleine Flasche. Diese letztere ist mit Rohr zur Probenahme versehen, das in ein gebohrtes Loch eingekittet ist. Der Apparat liegt auf einer offenen Rinne, die mittels eines Exzenters in langsam wechselnde Neigung gebracht wird. Die rollende Bewegung der Glaskugeln in den Flaschen sorgt für genügende Rührung.

Membran zwischen ihnen sind diese Ränder gegeneinander gedrückt. Abdichtung geschieht mittels Vaseline. Die Volumina der Flaschen sind etwa $1^1/_2$ Liter und 100 Milliliter. Die kleinere Flasche ist mit Rohr zur Probenahme versehen. Nachdem die große Flasche mit Lösung gefüllt worden ist, wird der Apparat mit einer zweckmäßigen Anordnung fest zusammengehalten und auf eine langsam bewegte Rinne gelegt. In die kleinere Flasche wird Lösungsmittel eingeführt. Zwecks besserer Rührung ist jede Flasche mit einer rollenden Glaskugel zu versehen, siehe die Figur.

Da die große Flasche vollkommen geschlossen ist, wird zwar die Membran gespannt, aber die Osmose des Lösungsmittels bis zur Vernachlässigung klein gemacht. — Mittels Max.-min.-Thermometer wird kontrolliert, daß die Temperatur des Zimmers genügend konstant ist.

Die Bestimmung der Proben geschieht mittels eines Flüssigkeitsinterferometers von Zeiss. Nach der Messung wird die Probe in die kleine Flasche zurückgeführt. Die normale Versuchszeit beträgt etwa 10 Tage.

Theorie.

Eine Versuchsanordnung wie die beschriebene gibt bekanntlich unter der Voraussetzung konstanter Dialysekoeffizienten eine mit der Zeit exponentiell verlaufende Konzentrationsänderung. Es seien die Volumina des großen und kleinen Gefäßes V_0 und V_1, die Konzentrationen c_0 und c_1 zur Zeit t, und C resp. 0 zur Zeit 0. Die durch die Membran in der Zeit dt wandernde Substanzmenge dS wird

$$dS = -V_0\,dc_0 = V_1\,dc_1 = K(c_0 - c_1)\,dt. \qquad [1]$$

Die Integration gibt unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen

$$c_1 = C\,\frac{V_0}{V_0+V_1}\left(1 - e^{-Kt\,\frac{V_0+V_1}{V_0V_1}}\right). \qquad [2]$$

Die Konstanz von K prüft sich also durch die Proportionalität zwischen

$$\log\left(1 - \frac{c_1}{C}\cdot\frac{V_0+V_1}{V_0}\right)$$

und der Zeit t.

Messungen.

Die Gültigkeit der einfachen Theorie für einen niedrigmolekularen Elektrolyt wurde an K-azetat geprüft, und zwar in zwei verschiedenen Apparaten mit den Membrandurchmessern 4,5 cm (Kurve I) und 2 cm (Kurve II, Fig. 1 und 2). Als Membran diente gutes Pergamentpapier. Im ersten Falle war $V_0 = 778$ ccm und $V_1 = 134$ ccm, im zweiten Falle $V_0 = 1370$ ccm und $V_1 = 110$ ccm. Die Anfangskonzentrationen waren dieselben: $C = 0{,}04$ n. Der gemäß Gleichung (2) zu logarithmierende Faktor darf nicht zu klein werden, wenn nicht ein experimenteller Fehler in c_1 eine große Unsicherheit im Logarithmus geben soll. Werte über $\frac{c_1}{C}\cdot\frac{V_0+V_1}{V_0} = 0{,}8$ haben deshalb wenig Wert, weil 1 Proz. Fehler in c_1 6 Proz. Fehler im Logarithmus gibt. Es bedeutet dies, daß die Versuche nach respektive 75 und 250 Stunden aus diesem Grunde nicht mehr quantitativ zuverlässig sind. Die im kleinen Ge-

fäß erreichte Konzentration ist dabei in beiden Fällen bis zu etwa 0,027 n gestiegen[2]). Es erübrigt sich eine Wiedergabe der Originalablesungen, da diese aus Fig. 2 genügend deutlich hervorgehen.

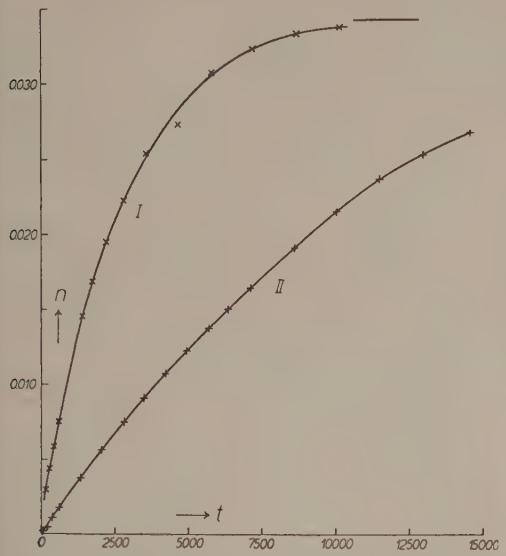


Fig. 2. Kaliumazetat. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Konzentration in Normalität. Zwei Meßserien mit verschiedenen Dialysatoren. In Serie I wird die Endkonzentration (gerade, horizontale Linie) nahe erreicht.

Die interferometrisch gemessenen Konzentrationen sind dort gegen die Zeitablesungen aufgetragen.

Die Logarithmierung gemäß Gleichung (2) gibt die geraden Linien der Fig. 3, wodurch die einfache Theorie sich für K-azetat bestätigt.

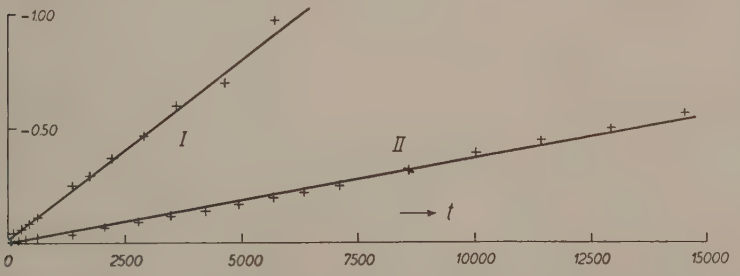


Fig. 3. Kaliumazetat. Die Daten der Fig. 2 sind hier nach entsprechender Logarithmierung an der Linearität geprüft. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: $\log\left(1-\frac{c_1}{C}\cdot\frac{V_0+V_1}{V_0}\right)$. Die lineare Beziehung ist fast ganz innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler erfüllt.

An Na-laureat wurde sowohl mit Membran aus Pergamentpapier wie aus Kollodium gemessen. Das Resultat war in beiden Fällen prinzipiell dasselbe, nämlich daß die Dialysiergeschwindigkeit im Anfang normal gemäß Gleichung (2) verläuft, danach aber allmählich zu rasch abnimmt. Schließlich kommt die Dialyse fast zum Stillstand. Die Ausgangskonzentration war dabei 0,045 n und die berechneten Endkonzentrationen

$$\frac{0{,}45\cdot 1200}{1200+170}=0{,}0394\text{ n}.$$

Nach Erreichung einer Konzentration von 0,027 n im kleinen Gefäß ändert sich aber diese nur noch äußerst langsam, wie aus den unten mitgeteilten Daten zu ersehen ist. Zum Vergleich sei bemerkt, daß im Falle K-azetat nach 170 Stunden (10000 Minuten, Kurve I, Fig. 2) die Konzentrationen in den zwei Gefäßen innerhalb der Meßfehler identisch geworden waren. Beim Laureat ist die Dialysierfähigkeit anfangs von derselben Größenordnung wie beim Azetat, fällt aber später so rasch, daß Konzentrationsausgleich praktisch kaum zu erreichen ist.

Die Verhältnisse gehen aus den Fig. 4 und 5 hervor. In der rechten oberen Ecke der Fig. 4 ist die berechnete Endkonzentration eingezeichnet. Die Konzentration des Laureats wird noch weit unterhalb dieser Endkonzentration fast konstant. Die in derselben Figur eingezeichneten Ringe gehören zu einem zweiten Versuch, in dem der Inhalt des kleinen Gefäßes nach der Beendigung des ersten Versuches durch Wasser ersetzt und die Konzentrationszunahme wieder gemessen wurde. Der nahe Anschluß an die Kurve des ersten Experimentes zeigt, daß das Aufhören der Dialyse weder von einer Verstopfung der Membran, etwa durch Ausfällungen an derselben, noch von Membranhydrolyse verursacht ist. Der Inhalt der großen Flasche war im Anfang des zweiten und am Ende des ersten Versuches derselbe.

Fig. 5 zeigt Linearität im Anfang, wie Gleichung (2) fordert, später aber eine starke Abweichung. Die Konzentration, bei der diese Abweichung beginnt, ist im kleinen Gefäß 0,022 n. — Es besteht natürlich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Sinken der Dialysegeschwindigkeit und dem Abfall in der Diffusionskonstante bei

[2]) Die theoretische Endkonzentration ist $\frac{0{,}04\cdot 778}{778+134}=0{,}0341$ n resp. $\frac{0{,}04\cdot 1370}{1370+110}=0{,}370$ n.

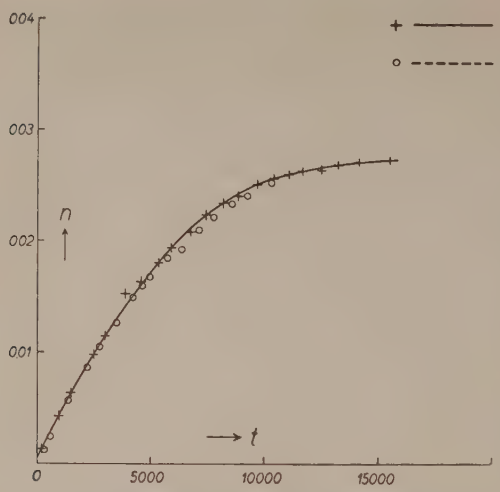


Fig. 4. Natriumlaureat. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: Konzentration in Normalität. Kreuze: Hauptmeßserie. Ringe: Repetitionsmeßserie. Die theoretischen Endkonzentrationen sind in der rechten oberen Ecke angedeutet.

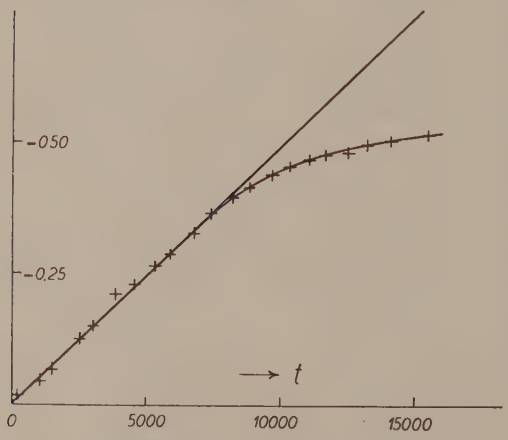


Fig. 5. Natriumlaureat. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: $\log\left(1-\frac{c}{C}\cdot\frac{V_0+V_1}{V_0}\right)$. Diese Daten entsprechen der Fig. 4. Nach einer anfänglichen Linearität zeigt die logarithmierte Funktion eine ziemlich plötzlich einsetzende, sehr ausgeprägte Abweichung.

freier Diffusion, der von Lamm und Högberg (3) beschrieben wurde. Bei 0,022 n Laureat ist die freie Diffusion noch nicht sehr stark erniedrigt, sinkt aber dann rasch, um in 0,04 n Lösung etwa 3 bis 3,5mal kleiner zu sein als in verdünntester Lösung. Das oben beschriebene Phänomen ist noch ausgeprägter.

Der Dialyseversuch wurde auch mit Kollodiummembran ausgeführt. Das Resultat war genau dasselbe wie mit Pergamentpapier, so daß eine Wiedergabe der Daten resp. Kurven sich erübrigt. Auch der Kontrollversuch (Repetition) fiel genau wie oben beschrieben aus. Die klare Membran wird während des Versuches milchig weiß. — Mit beiden Membrantypen erhält man ganz am Anfang des Versuches eine abnorm rasche Dialyse, wenn nicht die Membran zuvor mit Seifenlösung durchtränkt worden ist, was natürlich auf die Quellung der Membran zurückzuführen ist.

Das Laureat ist für diese Messungen besonders geeignet, weil das diffusiometrisch untersuchte Übergangsgebiet bei gut meßbaren Konzentrationen liegt, was bei größerer Kettenlänge nicht mehr der Fall ist. Bei kleinerer Kettenlänge ist das Übergangsgebiet flacher (3).

Bei Umkehr des Versuches: Wasser in dem großen Gefäß, Na-laureat in dem kleinen, treten Erscheinungen der Hydrolyse zutage. Das Laureat wird bald trübe, wodurch die Messung im Interferometer gestört wird. Die von Ekwall (4) bei 0,032 und 0,016 n Na-laureat nephelometrisch gefundenen Trübungsmaxima bestätigten sich dabei, indem deutliche Maxima bei 0,028 und etwa 0,015 n Lösung auftraten.

Diskussion.

Wahrscheinlich sind die noch immer zu wenig aufgeklärten Aktivitätsverhältnisse der verschiedenen Anteile der Seifenlösung für die Deutung wesentlich. Wenn wir mit apostrophierten Buchstaben nur den kristalloiden Anteil der Seife bezeichnen, zeigt der Versuch, daß die Aktivitätsdifferenz $a_0' - a_1'$ (vgl. Gleichung [1] und [2]) mit wachsendem c_1 viel rascher gegen Null geht als die Differenz $c_0 - c_1$. Wenn dasselbe auch für $c_0' - c_1'$ zutrifft, würde $\frac{dc'}{dc}$ mit wachsender Seifenkonzentration in dem anomalen Gebiete gegen Null konvergieren. Mit zunehmender Mizellenbildung nähert sich die Lösung einem in bezug auf den niedrigmolekular gelösten Anteil gesättigten Zustande. Es ist aber charakteristisch, daß diese Betrachtungsweise zur Klärung der Verhältnisse bei der Dialyse nicht ausreicht, insbesondere wegen der ungleichen Verteilung der Na^+-Ionen beiderseits der Membran. Ein Eingehen auf das Problem in theoretischer Hinsicht wird hier der bedeutenden Schwierigkeiten wegen nicht beabsichtigt, zumal auch weitere Versuche angestellt werden können, die das Phänomen näher zu charakterisieren gestatten.

Zusammenfassung.

Hinsichtlich der Möglichkeit, die Membrandiffusion zu messen, wird die übliche Darstellung der Dialyse der Seifenlösungen der Dialysenmethode nicht voll gerecht. Es wird beschrieben, wie die Dialyse so angeordnet werden kann, daß die sonst störende Hydrolyse ihre ausschlaggebende Bedeutung verliert. Die Dialyse schreitet unter diesen Verhältnissen anfänglich normal fort. Bei fortschreitender Mizellenbildung außerhalb der Membran wird die Dialyse in anomaler Weise gehemmt.

* * *

Die Durchführung der Untersuchung wurde in finanzieller Hinsicht von A.-B. Kema, Stockholm, unterstützt.

Literaturverzeichnis.

1. H. Kröper, Fette und Seifen **44**, 298 (1937).
2. H. Brintzinger und W. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 33 (1931).
3. O. Lamm und H. Högberg, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).
4. P. Ekwall, Dissertation (Helsingfors 1927).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der kgl.-ung. Universität Budapest (Ungarn).

Über den Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Quarzsuspensionen.

Von A. v. Buzágh und E. Erényi (Budapest, Ungarn).

(Eingegangen am 7. Mai 1940)

1. Der Einfluß der verschiedenen löslichen Substanzen auf die Viskosität von grobdispersen Suspensionen hat trotz seiner grundlegenden Bedeutung für die Kolloidchemie bisher fast keine exakte Prüfung gefunden. Es liegt jedenfalls eine ganze Reihe von verschiedenen Untersuchungen über die Viskosität der Suspensionen in der Literatur vor, die systematischen und exakten Messungen beziehen sich aber hauptsächlich auf die Frage, inwiefern die Einsteinsche Formel auf die Viskosität der Suspensionen gültig ist[1]). Es wurden deshalb zu den einschlägigen Untersuchungen im allgemeinen solche Systeme verwendet, bei welchen möglichst alle Voraussetzungen der Einsteinschen Theorie erfüllt waren. Es wurden also bevorzugt verdünnte Suspensionen verwendet, in welchen die Teilchen keine Kräfte aufeinander ausüben. Dagegen fehlen bis jetzt systematische, mit einfachen und möglichst gut definierbaren Systemen ausgeführte Untersuchungen, die gerade auf die besonderen Einflüsse, wie auf den Einfluß der Adsorptionsschichten, auf den der Kraftwirkungen der Teilchen usw. sichere Schlußfolgerungen zu ziehen gestatten.

Anschließend an frühere Arbeiten über die Haftfähigkeit von mikroskopischen Teilchen haben wir Untersuchungen ausgeführt um zu prüfen, in welchem Maße die Viskosität der groben Suspensionen durch verschiedene Elektrolyte, d. h. durch die Änderung der gegenseitigen Kraftwirkungen der Teilchen beeinflußt wird. Zu diesen Untersuchungen haben wir homodisperse, hochgereinigte Quarzsuspensionen verwendet. Der Quarz hat sich nämlich auch zu diesen Untersuchungen als ein besonders guter Modellstoff erwiesen; einmal, weil sich die Quarzoberfläche reproduzierbar behandeln läßt, und dann, weil die Änderung der kapillarelektrischen Eigenschaften (Ladung, Dicke der Doppelschicht) und die der Haftfähigkeit der Teilchen durch die maßgebenden Einflüsse beim Quarz, verglichen mit anderen Stoffen, sehr groß ist. Außerdem ist der Quarz ein schwach solvatisierbarer Stoff, infolgedessen kann die Unsicherheit betreffs Quellung, Teilchengröße, Volumen des dispersen Anteils ausgeschaltet werden.

Zu den Untersuchungen wurden — eben, weil wir den Einfluß der gegenseitigen Kraftwirkungen der Teilchen zu untersuchen beabsichtigten — möglichst konzentrierte Suspensionen benutzt. Die Viskositätsmessungen wurden mit Ostwaldschen Kapillarviskosimetern üblicher Form bei 25° C ausgeführt. Die Daten der benutzten Viskosimeter sind in der folgenden Übersicht verzeichnet:

Länge der Kapillare: ca. 100 mm.
Durchmesser der Kapillare: ca. 0,3 mm.
Durchflußvolumen: ca. 3 ccm.
Durchflußzeit für Wasser: 54—56 Sek.

2. Es war vor allem von Interesse experimentell festzustellen, ob die Veränderung der Vis-

[1]) Vgl. insbesondere F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzel, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936); **75**, 20 (1936); **81**, 7 (1937); ferner Browghton und Windebank, Ind. Engng. Chem. **30**, 406 (1938).

Tabelle I. Die Viskosität der wässserigen Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades.

m g/100 cm³	d	$2r = 0{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 3{,}86$, $k_2 = 38{,}8$			$2r = 1{,}2\,\mu$, $t_0 = 54{,}3''$, $k_1 = 3{,}55$, $k_2 = 21{,}2$			$2r = 1{,}6\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 3{,}35$, $k_2 = 21{,}6$			$2r = 2{,}4\,\mu$, $t_0 = 54{,}3''$, $k_1 = 3{,}05$, $k_2 = 21{,}4$		
		t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet
5	1,037	61,7	$1{,}08_4$	$1{,}08_6$	56,4	$1{,}07_4$	$1{,}07_4$	60,9	$1{,}07_1$	$1{,}07_0$	55,9	$1{,}05_3$	$1{,}06_4$
8	1,049	64,1	$1{,}14_6$	$1{,}15_1$	—	—	—	62,1	$1{,}11_1$	$1{,}12_6$	—	—	—
10	1,062	66,2	$1{,}19_9$	$1{,}20_0$	59,0	$1{,}15_5$	$1{,}16_3$	63,4	$1{,}14_8$	$1{,}15_6$	59,0	$1{,}15_5$	$1{,}14_5$
12	1,074	68,3	$1{,}25_1$	$1{,}25_3$	—	—	—	65,2	$1{,}19_4$	$1{,}19_5$	60,5	$1{,}19_7$	$1{,}18_2$
13	1,081	—	—	—	61,4	$1{,}22_3$	$1{,}22_5$	—	—	—	61,3	$1{,}22_1$	$1{,}20_2$
15	1,093	72,1	$1{,}34_4$	$1{,}34_3$	—	—	—	67,1	$1{,}25_1$	$1{,}25_8$	—	—	—
17	1,106	—	—	—	64,4	$1{,}31_3$	$1{,}31_5$	—	—	—	63,8	$1{,}29_9$	$1{,}28_4$
20	1,124	78,7	$1{,}50_9$	$1{,}51_1$	67,0	$1{,}38_7$	$1{,}38_8$	71,7	$1{,}36_4$	$1{,}37_5$	65,2	$1{,}35_1$	$1{,}34_2$

m g/100 cm³	d	$2r = 4{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 2{,}96$, $k_2 = 16{,}4$			$2r = 7{,}6\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 2{,}90$, $k_2 = 10{,}3$			$2r = 11{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 2{,}86$, $k_2 = 6{,}4$			$2r = 14{,}7\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$, $k_1 = 2{,}85$, $k_2 = 2{,}1$		
		t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$ gefunden	$\frac{\eta}{\eta_0}$ berechnet
5	1,031	60,7	$1{,}06_7$	$1{,}06_1$	60,2	$1{,}05_9$	$1{,}05_8$	60,2	$1{,}05_9$	$1{,}05_6$	59,6	$1{,}04_9$	$1{,}05_4$
8	1,049	61,4	$1{,}09_9$	$1{,}10_4$	60,8	$1{,}08_8$	$1{,}09_6$	60,5	$1{,}08_3$	$1{,}09_2$	60,5	$1{,}08_3$	$1{,}08_7$
10	1,062	62,5	$1{,}13_2$	$1{,}13_5$	61,9	$1{,}11_9$	$1{,}12_4$	61,6	$1{,}11_6$	$1{,}11_7$	61,1	$1{,}10_6$	$1{,}11_0$
12	1,074	63,1	$1{,}15_7$	$1{,}16_7$	62,3	$1{,}14_2$	$1{,}15_2$	62,0	$1{,}13_7$	$1{,}14_2$	62,0	$1{,}13_7$	$1{,}13_3$
15	1,093	64,9	$1{,}21_6$	$1{,}22_0$	63,6	$1{,}18_6$	$1{,}19_7$	63,6	$1{,}18_6$	$1{,}18_2$	62,5	$1{,}16_6$	$1{,}16_8$
20	1,124	68,5	$1{,}31_3$	$1{,}31_6$	66,5	$1{,}27_6$	$1{,}27_7$	65,2	$1{,}25_0$	$1{,}25_2$	63,9	$1{,}22_5$	$1{,}22_7$

Tabelle II. Die Viskosität der $BaCl_2$-haltigen Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades. Bariumchlorid-Konzentration = 100 Millimol/Liter.

m g/100 cm³	d*)	$2r = 0{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$			$2r = 1{,}2\,\mu$, $t_0 = 54{,}2''$			$2r = 1{,}6\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$			$2r = 2{,}4\,\mu$, $t_0 = 54{,}3''$		
		t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k
5	1,048	74,2	$1{,}32_7$	17,39	66,5	$1{,}28_6$	15,21	69,4	$1{,}24_1$	12,81	62,4	$1{,}20_5$	10,90
8	1,067	84,8	$1{,}54_3$	18,04	—	—	—	75,1	$1{,}36_7$	12,42	—	—	—
10	1,079	90,5	$1{,}66_6$	17,67	72,0	$1{,}43_2$	11,46	80,4	$1{,}48_1$	12,76	68,7	$1{,}36_8$	9,76
12	1,092	98,8	$1{,}84_0$	18,59	—	—	—	84,8	$1{,}57_7$	12,77	71,7	$1{,}44_3$	9,56
13	1,098	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72,4	$1{,}46_4$	9,51
15	1,110	106,8	$2{,}02_3$	18,07	85,0	$1{,}73_9$	13,05	90,3	$1{,}70_9$	12,53	—	—	—
17	1,122	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76,6	$1{,}58_3$	9,11
20	1,141	123,9	$2{,}41_2$	18,72	91,5	$1{,}92_5$	12,26	102,4	$1{,}90_5$	13,17	81,4	$1{,}71_0$	9,46
				$k_k = 18{,}08$			$k_k = 12{,}92$			$k_k = 12{,}74$			$k_k = 9{,}71$

m g/100 cm³	d	$2r = 4{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$			$2t = 7{,}6\,\mu$, $r_0 = 58{,}6''$			$2r = 11{,}8\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$			$2r = 14{,}7\,\mu$, $t_0 = 58{,}6''$		
		t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$	k
5	1,048	64,2	$1{,}14_8$	7,87	61,5	$1{,}09_9$	5,27	61,4	$1{,}09_8$	5,21	61,1	$1{,}09_2$	4,89
8	1,067	67,8	$1{,}23_4$	7,77	63,4	$1{,}15_4$	5,12	62,8	$1{,}14_3$	4,75	62,9	$1{,}14_5$	4,82
10	1,079	70,1	$1{,}29_0$	7,69	66,1	$1{,}21_6$	5,73	64,5	$1{,}18_7$	4,96	63,8	$1{,}17_4$	4,62
12	1,092	72,6	$1{,}35_2$	7,75	67,2	$1{,}25_0$	5,53	65,3	$1{,}21_5$	4,76	65,1	$1{,}21_3$	4,63
15	1,110	76,4	$1{,}44_6$	7,88	69,8	$1{,}32_2$	5,69	67,8	$1{,}28_2$	4,98	67,6	$1{,}28_0$	4,95
20	1,141	82,5	$1{,}60_6$	8,04	73,8	$1{,}43_7$	5,80	71,2	$1{,}38_6$	5,12	71,2	$1{,}38_6$	5,12
				$k_k = 7{,}83$			$k_k = 5{,}52$			$k_k = 4{,}96$			$k_k = 4{,}86$

*) Das spezifische Gewicht der $BaCl_2$-Lösung: 1,018.

kosität von Quarzsuspensionen, die die verschiedenen Stoffe, so vor allem die Elektrolyte hervorrufen, überhaupt genügend groß ist, um daraus auf die hier auftretenden Gesetzlichkeiten sichere Schlußfolgerungen ziehen zu können. Es wurden deshalb Viskositätsmessungen einmal mit rein wässerigen, dann mit bariumchloridhaltigen Suspensionen ausgeführt. Es wurden Suspensionen von verschiedenem Dispersitätsgrad und von verschiedener Konzentration verwendet; es ließ sich also bei diesen Messungen zugleich der Einfluß der Teilchengröße und der der Konzentration auf die Viskosität der groben Suspensionen prüfen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle I und II zusammengestellt, Fig. 1 und 2 stellt sie graphisch dar.

In den Tabellen werden die nachstehenden Abkürzungen benutzt:

m = der suspendierten Quarzmenge in g pro 100 ccm Suspension;

r = dem durchschnittlichen Radius der Quarzteilchen;

t_0 = der Durchflußzeit des reinen Wassers in Sek. bei 25° C;

t = der Durchflußzeit der Suspension in Sek. bei 25° C;

$\frac{\eta}{\eta_0}$ = der relativen Viskosität der Suspension, die gemäß der bekannten Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0}$$

berechnet wurde, wobei η_0 die Viskosität des Wassers, d das spezifische Gewicht der Suspension, d_0 dasjenige des Wassers bedeutet.

In den Fig. 1 und 2 sind auf der Abszissenachse die m-Werte und auf der Ordinate die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte aufgetragen.

Aus den Versuchsergebnissen ist zunächst zu ersehen, daß zwischen dem Verhalten der rein wässerigen und dem der bariumchloridhaltigen Suspensionen ein bedeutsamer Unterschied besteht. Der Unterschied äußert sich einmal in der Größe der $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte, dann in dem Charakter der $\frac{\eta}{\eta_0}$, m-Kurven. Die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte sind unter sonst gleichen Bedingungen bei $BaCl_2$-haltigen Suspensionen bedeutend größer als bei den rein wässerigen Suspensionen; der Unterschied ist um so größer, je größer die suspendierte Menge ist. Auffallend ist ferner der Verlauf der $\frac{\eta}{\eta_0}$, m-Kurven. Bei $BaCl_2$-haltigen Suspensionen

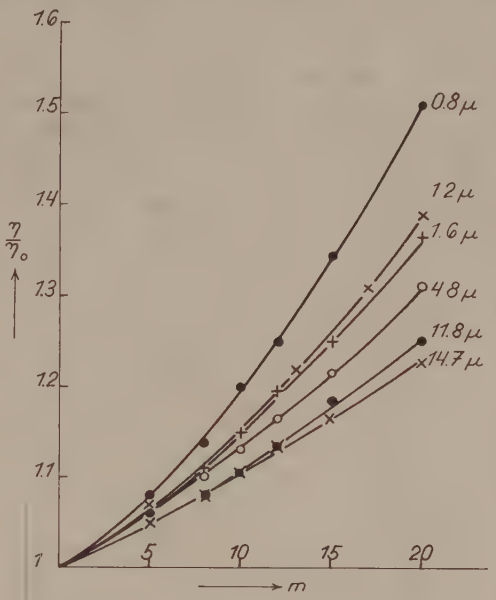


Fig. 1

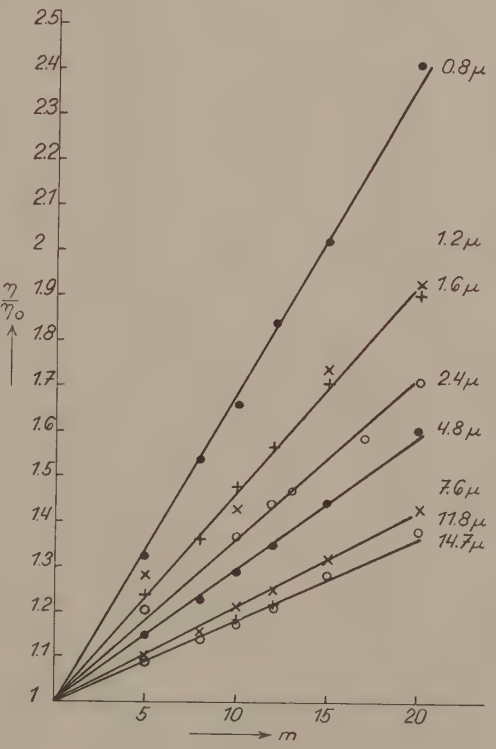


Fig. 2

ist die Abhängigkeit der Viskosität von der suspendierten Menge bis zu ganz hohen m-Werten streng linear; dagegen nimmt die Viskosität der rein wässerigen Suspensionen entsprechend einer zur m-Achse konvex verlaufenden $\frac{\eta}{\eta_0}$, m-Kurve mit zunehmender Konzentration zu. Dies bedeutet, daß für die elektrolythaltigen Suspensionen — in denen die Haftfähigkeit zwischen den Teilchen groß ist — die Einsteinsche Beziehung

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi)$$

gültig ist, nur ist aber der Faktor k größer als 2,5 und nimmt mit dem Dispersitätsgrad steil zu[2]).

Bei den rein wässerigen Suspensionen ist dagegen der Zahlenfaktor k nicht unabhängig von der Konzentration. Die Abweichung der Funktion $\frac{\eta}{\eta_0} = f(\varphi)$ von dem linearen Charakter ist um so größer, je größer der Dispersitätsgrad ist. Wir haben für die rein wässerige Suspension folgende empirische Gleichung

$$\eta = \eta_0 (1 + k_1\varphi + k_2\varphi^2)$$

anzuwenden versucht und wie die Ergebnisse in der Tabelle I zeigen, läßt sich die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration mit dieser Gleichung befriedigend ausdrücken.

3. Beachtenswert ist ferner die Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße. Wie Hauser und le Beau[3]) bei Bentonitsuspensionen, so finden wir auch bei den Quarzsuspensionen, daß die Viskosität mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Es liegt hier also ein neues Beispiel für den absteigenden Ast der von Wo. Ostwald postulierten Maximumkurve der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Dispersitätsgrad vor.

Wie sich nun in diesem Falle die Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße erklären läßt, dazu gibt uns gewisse Anhaltspunkte die Änderung der Koeffizienten k_1 und k_2 mit dem Dispersitätsgrad. Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß bei den rein wässerigen Suspensionen sowohl k_1 wie k_2 mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Es ist besonders die Abnahme von k_2 sehr steil. Bei ganz groben Suspensionen ist k_2 schon so klein, daß die Abhängigkeit der Viskosität von der suspendierten Menge auch bei rein wässerigen Suspensionen allmählich in lineare Funktion übergeht. Dieser Einfluß des Dispersitätsgrades kann jedenfalls bei den rein wässerigen Suspensionen nicht auf das gegenseitige Haften der Quarzteilchen zurückgeführt werden, indem — wie dies aus den früheren Arbeiten hervorgeht — die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in reinem Wasser sehr gering ist. Vielmehr liegt auch hier — wie bei den Bentonitsuspensionen — die Wirkung der Wasserbindung bzw. die gegenseitige Wirkung der Lyosphären beim Fließen der Suspensionen vor. Die Quarzteilchen sind nämlich — wie dies der eine von uns bereits früher gezeigt hat — von ziemlich dicken Lyosphären umhüllt, die z. B. den Quarzsedimenten eine ausgesprochene Fließbarkeit, aber zugleich eine große Viskosität und sogar eine gewisse Fadenziehungsfähigkeit verleihen. Daß neben der Wirkung der Lyosphären auch der elektroviskose Effekt eine wesentliche Rolle spielt, ist höchst wahrscheinlich, indem bekanntlich der reine Quarz im Wasser eine starke negative Ladung besitzt. Beide Einflüsse — Wasserbindung und elektrische Ladung — sind offenbar um so größer, je größer die spezifische Oberfläche des dispersen Anteils ist und je konzentrierter die Suspensionen sind. Infolgedessen nimmt die Viskosität mit zunehmender Konzentration entsprechend einer zur m-Achse konvex verlaufenden Kurve zu, die um so steiler ist, je größer der Dispersitätsgrad ist.

Andere Verhältnisse liegen bei den $BaCl_2$-haltigen Suspensionen vor. Hier sind die Teilchen stark dehydratisiert, entladen und zeigen eine große Haftfähigkeit[4]). Die Wasserbindung kann also die Viskosität nicht beeinflussen. Damit steht in Übereinstimmung, daß hier die Konstante k_2 gleich Null ist bzw., daß die Viskosität mit zunehmender Quarzmenge linear zunimmt. Es ist jedenfalls wahrscheinlich, daß die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration nur bis zu gewissen mittleren Konzentrationen linear ist und daß bei konzentrierteren Suspensionen — infolge der gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Teilchen — auch in diesem Falle eine steilere Zunahme der Viskosität auftreten würde. Mit konzentrierteren Suspensionen ließen sich leider Viskositätsmessungen mit zuverlässiger Genauigkeit nicht ausführen. Für den Einfluß der gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Teilchen spricht die Tatsache, daß die Viskosität mit zunehmendem Dispersitätsgrad auch in diesem Falle zunimmt. Vielsagend

[2]) In der Gleichung hat φ folgende Bedeutung: $\varphi = \frac{m}{100 \cdot 2{,}65}$; 2,65 ist das spez. Gewicht des Quarzes.

[3]) E. Hauser und le Beau, Kolloid-Z., **86**, 105 (1939).

[4]) Vgl. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **52**, 46 (1930); **76**, 2 (1936).

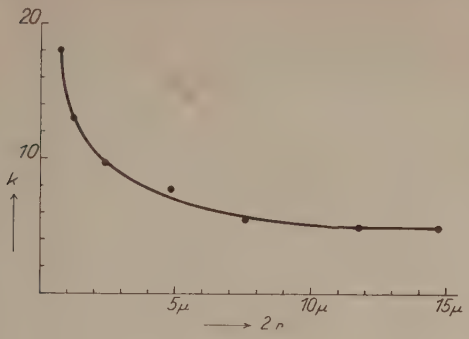


Fig. 3

ist dabei die Abhängigkeit der k-Konstante von der Teilchengröße. In Fig. 3 ist auf der Abszissenachse die Teilchengröße und auf der Ordinate die k-Konstante aufgetragen. Man sieht, daß die k-Konstante mit zunehmender Teilchengröße steil abnimmt, um bei den gröbsten Suspensionen praktisch konstant zu bleiben. Die k-, r-Kurve ist merklich im Einklang mit den Messungen der Haftfähigkeit von Quarzteilchen in $BaCl_2$-Lösungen[5]). Es wurde nämlich bereits früher festgestellt, daß die Haftfähigkeit der Quarzteilchen — wie man sie mit dem Abreißwinkel charakterisiert — in Lösungen von stark koagulierend wirkenden Elektrolyten mit zunehmender Teilchengröße gleichfalls abnimmt und bei ganz groben Teilchen unabhängig von der Teilchengröße ist. Dieselben Verhältnisse findet man auch bei der Änderung des Sedimentvolumens. Diese Übereinstimmung spricht offenbar dafür, daß bei den Suspensionen, die stark koagulierend wirkende Elektrolyte enthalten, die Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße hauptsächlich auf die große Haftfähigkeit bzw. auf die dadurch hervorgerufene Aggregation der Teilchen zurückzuführen ist. Daß bei den ganz groben Suspensionen die Viskosität praktisch unabhängig von dem Dispersitätsgrad ist, läßt sich damit erklären, daß die groben Teilchen so schwer sind, daß sie die größte Anziehungskraft, die durch Elektrolytwirkung überhaupt zustande kommt, überwinden und infolgedessen praktisch keine Aggregate bilden. Viskosität und Haftfähigkeit führen also wiederum zu entsprechenden Ergebnissen.

4. Um den Einfluß der verschiedenen Elektrolyte auf die Viskosität der Quarzsuspensionen zu untersuchen, haben wir Viskositätsmessungen mit homodispersen Suspensionen konstanter Konzentration in Anwesenheit von verschiedenen Elektrolyten ausgeführt. Die Konzentration der Suspensionen betrug 12 g pro 100 ccm. Der durchschnittliche Durchmesser der Quarzteilchen war 2,4 μ. Die Elektrolyte waren hauptsächlich Neutralsalze und Mineralsäure; einige Versuche haben wir auch mit Alkalihydroxyden ausgeführt. Die Elektrolytkonzentration wurde im allgemeinen zwischen 0 und 100 Millimol/L variiert.

In den nachstehenden Tabellen enthält die erste Spalte die Konzentration (c) der Elektrolytlösung in Millimol/L, die zweite die Aktivitätskoeffizienten des Kations (f_+), die dritte das spezifische Gewicht der Suspensionen, Spalte 4 die Durchflußzeit in Sek. und Spalte 5 die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte. Die Aktivitätskoeffizienten wurden unter Benutzung der bekannten Gleichung

$$-\log f_+ = 0{,}5 \cdot z_+^2 \cdot \sqrt{u/n_+}$$

berechnet, wobei z^+ die Wertigkeit des Kations, n^+ die Zahl der Kationen im Molekül und u die Ionenstärke darstellt, gegeben durch die Gleichung

$$u = 1/2 \cdot (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2),$$

wo m_+ und m_- die molaren Konzentrationen der Ionen sind.

Zusammenfassend zeigt die Tabelle III die Versuchsergebnisse für Salze vom Typus **1**—1, $\mathbf{1}_2$—2, $\mathbf{1}_3$—3, $\mathbf{1}_4$—4, **2**—1_2, **2**—2. Fig. 4 zeigt die $\frac{\eta}{\eta_0}$, c-Kurven, d. h. die Konzentrationsfunktionen der Viskosität für verschiedene Salze.

Man sieht aus den Versuchsergebnissen, daß die Viskosität der Quarzsuspensionen durch verschiedene Elektrolyte in demselben Sinne beeinflußt wird wie die Haftfähigkeit der Quarzteilchen an Quarzoberflächen. Wie die Haftfähigkeit, so wird auch die Viskosität durch Neutralsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen erhöht. Es gilt auch hier die Wertigkeitsregel und die Regel der lyotropen Reihe.

Die enge Beziehung zwischen Viskosität und Haftfähigkeit kommt auch bei den Salzen mit höherwertigen Kationen, d. h. bei den auf Quarz umladend wirkenden Elektrolyten zum Ausdruck. In der Tabelle IV sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt, die mit $AlCl_3$- und $Th(NO_3)_4$-haltigen Suspensionen ausgeführt wurden. Wie insbesondere Fig. 5 zeigt, ändert sich die Viskosität entsprechend einer Maximum-Kurve.

[5]) Vgl. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **52**, 49 (1930).

Tabelle III. Der Einfluß der Neutralsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen auf die Viskosität der Quarzsuspensionen. $m = 12$ g/100 ccm. Die relative Viskosität der rein wässerigen Suspensionen:

c	f_+	d	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$
		1. 1—1		
		NaCl, $t_0 = 54{,}3$		
10	0,89	1,075	61,7	$1{,}22_2$
50	0,77	1,076	64,1	$1{,}27_1$
70	0,73	1,077	67,1	$1{,}33_0$
100	0,70	1,078	67,9	$1{,}34_8$
200	0,60	1,082	70,3	$1{,}40_1$
		KCl, $t_0 = 54{,}3$		
10	0,89	1,075	60,9	$1{,}23_3$
50	0,77	1,077	64,2	$1{,}27_3$
70	0,73	1,078	67,3	$1{,}33_6$
100	0,70	1,079	68,4	$1{,}36_0$
200	0,60	1,084	70,4	$1{,}40_5$
		NH_4Cl, $t_0 = 55{,}0$		
12,1	0,88	1,075	63,2	$1{,}23_5$
24,3	0,83	1,075	64,9	$1{,}26_8$
48,7	0,76	1,076	70,0	$1{,}36_8$
97,4	0,69	1,076	70,8	$1{,}38_4$
194,8	0,60	1,078	72,2	$1{,}41_4$
		RbCl, $t_0 = 55$		
10,2	0,89	1,075	64,1	$1{,}25_2$
20,4	0,85	1,076	68,1	$1{,}33_2$
51,2	0,77	1,078	69,8	$1{,}37_0$
61,4	0,75	1,079	70,9	$1{,}38_9$
102,8	0,70	1,081	71,5	$1{,}40_5$
		$AgNO_3$, $t_0 = 55$		
2	0,95	1,075	61,9	$1{,}20_6$
10	0,89	1,076	67,4	$1{,}31_5$
20	0,85	1,077	70,5	$1{,}37_7$
50	0,77	1,081	70,4	$1{,}38_0$
100	0,70	1,089	71,3	$1{,}40_9$
200	0,60	1,102	70,6	$1{,}41_1$
		2. 1_2—2		
		Na_2SO_4, $t_0 = 55$		
10	0,87	1,075	65,8	$1{,}28_5$
20	0,82	1,079	67,6	$1{,}32_6$
50	0,73	1,080	70,9	$1{,}39_2$
100	0,64	1,085	74,0	$1{,}45_9$
200	0,53	1,093	76,0	$1{,}50_9$
		K_2SO_4, $t_0 = 55$		
5	0,91	1,075	64,5	$1{,}26_8$
20	0,82	1,079	70,4	$1{,}38_1$
50	0,73	1,081	71,9	$1{,}41_2$
100	0,64	1,086	72,5	$1{,}43_1$
200	0,53	1,093	73,7	$1{,}46_4$
		3. 1_3—3		
		$K_3Fe(CN)_6$, $t_0 = 55$		
10	0,85	1,075	65,7	$1{,}28_5$
20	0,79	1,077	70,5	$1{,}38_1$
40	0,72	1,081	71,8	$1{,}41_0$
100	0,59	1,091	72,1	$1{,}42_6$
200	0,48	1,107	72,1	$1{,}45_1$
		4. 1_4—4		
		$K_4Fe(CN)_6$, $t_0 = 55$		
10	0,83	1,075	64,8	$1{,}26_6$
20	0,77	1,079	68,8	$1{,}34_9$
40	0,70	1,084	70,1	$1{,}39_7$
100	0,56	1,099	73,1	$1{,}46_0$
200	0,44	1,123	74,1	$1{,}51_2$
		5. 2—1_2		
		$BaCl_2$, $t_0 = 55{,}1$		
1	0,78	1,075	62,7	$1{,}22_5$
5	0,59	1,075	66,6	$1{,}30_1$
10	0,45	1,076	71,6	$1{,}39_2$
50	0,17	1,084	72,5	$1{,}42_6$
100	0,08	1,092	72,8	$1{,}44_3$
		$MgCl_2$, $t_0 = 54{,}3$		
12,4	0,42	1,075	66,8	$1{,}32_3$
37,1	0,24	1,077	70,1	$1{,}39_0$
61,9	0,13	1,079	71,3	$1{,}41_6$
123,8	0,07	1,083	72,6	$1{,}44_8$
		6. 2—2		
		$MgSO_4$, $t_0 = 55{,}1$		
0,2	0,87	1,075	63,8	$1{,}24_3$
1	0,75	1,075	65,4	$1{,}27_8$
2	0,66	1,075	66,7	$1{,}30_0$
5	0,52	1,076	68,7	$1{,}34_1$
10	0,40	1,077	71,0	$1{,}38_1$
50	0,13	1,078	72,4	$1{,}41_8$
		$CuSO_4$, $t_0 = 55{,}1$		
0,2	0,87	1,075	63,8	$1{,}24_3$
0,5	0,81	1,075	65,6	$1{,}27_9$
1	0,75	1,075	66,1	$1{,}29_0$
2	0,66	1,075	67,0	$1{,}30_7$
5	0,52	1,076	71,6	$1{,}39_7$
10	0,40	1,076	72,6	$1{,}41_4$
50	0,13	1,082	72,9	$1{,}43_1$

Im isoelektrischen Gebiet zeigt also auch die Viskosität der Suspensionen — wie die Haftfähigkeit der Teilchen an Wänden — ein Maximum.

Auch bei der Wirkung von starken Säuren und Alkalihydroxyden findet man einen engen Parallelismus zwischen der Viskosität und Haftfähigkeit. Wie bereits früher gezeigt wurde, wirken die starken Säure auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen — infolge der stärkeren Wirkung der Wasserstoffionen — stärker als die Neutralsalze[6]). Dasselbe findet man auch bei der Änderung der Viskosität. Tabelle V und Fig. 6 zeigt die Ergebnisse der Messungen, die mit HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4 ausgeführt wurden.

[6]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **76**, 2 (1936).

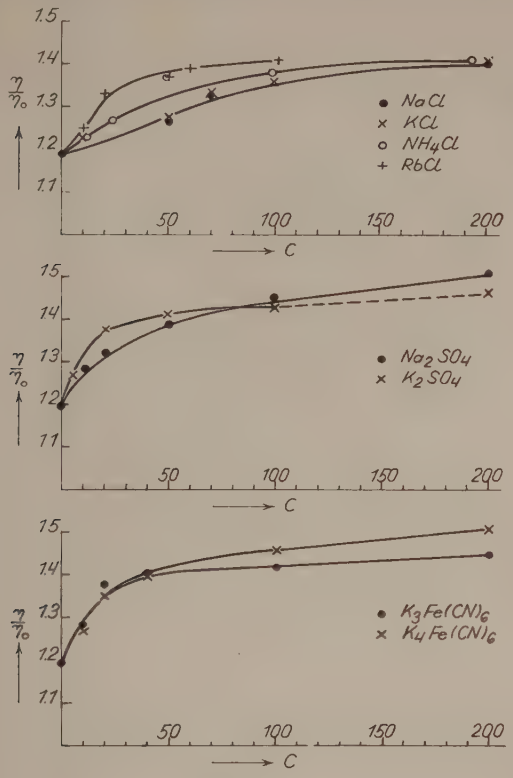


Fig. 4

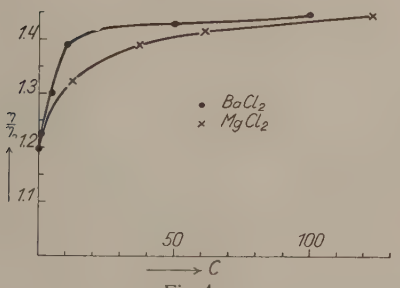


Fig. 4a

Es ist zu ersehen, daß die Viskosität in Säurelösungen mit zunehmender Konzentration viel steiler zunimmt als in Lösungen von Neutralsalzen.

Auch die Alkalihydroxyde zeigen eine Abweichung in ihrer Wirkung von den Neutralsalzen. Z. B. verändert das NaOH die Viskosität der Quarzsuspensionen fast gar nicht. Dies steht wiederum damit in Übereinstimmung, daß sich in Anwesenheit von Alkalihydroxyden auch die Haftfähigkeit der Quarzteilchen nicht ändert.

Tabelle IV. Der Einfluß der umladend wirkenden Elektrolyte auf die Viskosität der Quarzsuspensionen. $m = 12$ g/100 ccm.

c	d	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$
		$AlCl_3$, $t_0 = 55$	
0,001	1,075	61,4	$1,19_7$
0,06	1,075	63,9	$1,24_8$
0,09	1,075	70,9	$1,38_5$
0,12	1,075	72,1	$1,40_8$
0,18	1,075	72,8	$1,42_2$
0,28	1,075	73,0	$1,42_7$
0,58	1,075	71,8	$1,40_3$
1,15	1,075	70,6	$1,37_2$
5,8	1,075	71,6	$1,39_8$
11,5	1,075	71,6	$1,39_7$
		$Th(NO_3)_4$, $t_0 = 55$	
0,004	1,075	61,6	$1,20_4$
0,02	1,075	63,6	$1,24_2$
0,03	1,075	71,2	$1,38_7$
0,035	1,075	71,9	$1,40_5$
0,04	1,075	70,3	$1,37_3$
0,05	1,075	62,5	$1,21_9$
0,06	1,075	61,7	$1,20_5$
0,1	1,075	61,3	$1,19_8$
0,62	1,075	61,2	$1,19_6$
10	1,075	63,3	$1,23_6$

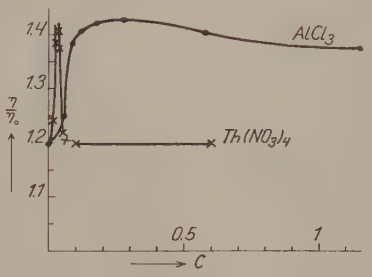


Fig. 5

5. Es war nun von Interesse zu prüfen, inwiefern der Ostwald'sche Aktivitätskoeffizientensatz für die Änderung der Viskosität durch Einwirkung von verschiedenen starken Elektrolyten gültig ist. Deswegen wurden in Fig. 7 die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte sämtlicher Einzelmessungen bei Neutralsalzen mit ein- und zweiwertigen Kationen und in Fig. 8 die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte bei Säuren gegenüber f_+ aufgetragen.

Wie zu ersehen, ordnen sich auch die Viskositäten — wie die Haftfähigkeit — um eine S-förmige Kurve. Besonders bei den Salzen mit einwertigen Kationen und bei den Säuren findet man eine gute Übereinstimmung zwischen den

Tabelle V.

c	f_+	d	t sec	$\frac{\eta}{\eta_0}$
		HCl, $t_0 = 55$		
19,7	0,85	1,075	69,8	$1,38_2$
39,5	0,79	1,075	70,8	$1,40_1$
98,7	0,70	1,076	71,1	$1,40_9$
138,2	0,65	1,077	72,8	$1,44_4$
197,4	0,60	1,077	73,0	$1,47_7$
		H_2SO_4, $t_0 = 55$		
1	0,96	1,075	63,5	$1,24_0$
5	0,91	1,075	67,1	$1,31_1$
10	0,87	1,075	69,6	$1,36_0$
50	0,73	1,077	71,9	$1,40_7$
100	0,64	1,079	72,2	$1,41_5$
		H_3PO_4, $t_0 = 55$		
0,5	0,96	1,075	64,7	$1,26_4$
1	0,95	1,075	65,8	$1,28_6$
10,2	0,85	1,075	71,4	$1,39_6$
51	0,70	1,077	71,4	$1,39_8$
102	0,60	1,080	74,1	$1,45_5$
		NaOH, $t_0 = 54,3$		
25,2	—	1,076	60,5	$1,19_8$
50,4	—	1,077	60,6	$1,20_2$
70,6	—	1,077	60,4	$1,19_8$
90	—	1,078	61,9	$1,22_7$
—	—	—	—	—

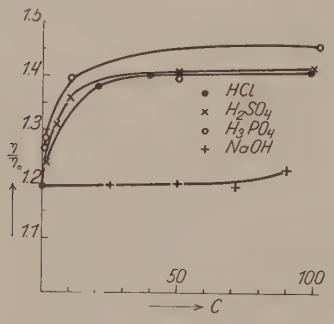


Fig. 6

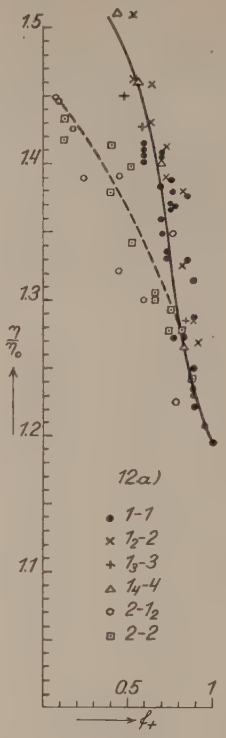


Fig. 7

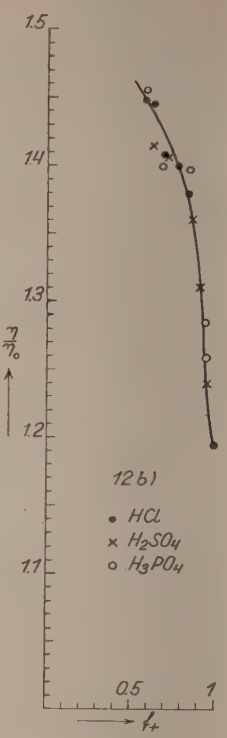


Fig. 8

experimentellen Ergebnissen und der Theorie von Ostwald. Für gewisse Streuung der Werte ist auch hier nicht so sehr der Versuchsfehler, sondern vielmehr die „Kationenspreizung" und der entsprechende Einfluß der Nebenionen verantwortlich. Größere Abweichungen sieht man bei den Salzen mit zweiwertigen Kationen. Hier liegen die $\frac{\eta}{\eta_0}$-Werte etwas niedriger als die entsprechenden Werte für Salze mit einwertigen Kationen. Diese Abweichung steht aber nicht in Widerspruch mit den bisherigen Ergebnissen; sie ist nämlich auf die mechanische Wirkung bei der Messung der Viskosität zurückzuführen. Die zweiwertigen Kationen — wie Ba, Ca, Mg — wirken nach den früheren Untersuchungen nicht nur entladend, sondern auch stark dehydratisierend auf die Quarzteilchen. Infolgedessen bilden die Quarzteilchen in Lösungen von Salzen dieser Ionen sehr spröde und lockere Aggregate, die durch mechanische Einwirkung sehr leicht in kleinere Teilchengruppen zerfallen. Diese Wirkung ist u. a. auch bei den Quarzsedimenten merkbar. Die Quarzsedimente sind z. B. in konzentrierten $BaCl_2$-Lösungen viel spröder, fallen leichter zusammen als z. B. in konzentrierten Alkalichloridlösungen, in denen die Haftfähigkeit gleichfalls sehr groß ist, aber die Teilchen nicht so stark dehydratisiert sind. Bei der Messung der Viskosität mit dem Kapillarviskosimeter kann beim Durchfließen der Suspension eine Desaggregation der spröden Aggregate auftreten und infolgedessen zeigt die Viskosität trotz großer Haftfähigkeit einen scheinbar kleineren Wert.

Nach den angeführten Versuchsergebnissen ist die Viskosität von groben Suspensionen bereits

die vierte mechanische Eigenschaft der grobdispersen Systeme, die in enger Beziehung mit der Haftfähigkeit der Teilchen steht und bei dem der Ostwald'sche Aktivitätskoeffizientensatz eine einheitlichere und quantitative Zusammenfassung der Elektrolytwirkung ermöglicht. Dem Wesen nach konnten analoge Verhältnisse bisher beim Sedimentvolumen, dann bei der Flüssigkeitsaufnahme und Filtrationsfähigkeit der Sedimente festgestellt werden.

Zusammenfassung.

1. Um den Einfluß der verschiedenen Elektrolyte auf die Viskosität von groben Suspensionen zu untersuchen, wird die Viskosität von homodispersen Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener Konzentration in reinem Wasser und in Elektrolytlösungen mit dem Ostwald'schen Viskosimeter bei 25° C gemessen.

2. Bei rein wässerigen Quarzsuspensionen nimmt die Viskosität mit zunehmender Quarzmenge entsprechend einer zur Abszissenachse konvex verlaufenden Kurve zu. Die Abhängigkeit der Viskosität von der suspendierten Menge läßt sich hier mit der empirischen Gleichung

$$\eta = \eta_0 (1 + k, \varphi + k_2 \varphi^2)$$

ausdrücken.

3. In Anwesenheit von stark koagulierend wirkenden Elektrolyten ändert sich die Viskosität entsprechend der Einstein'schen Gleichung $\eta = \eta_0 (1 + k \varphi)$ linear mit der Konzentration, nur ist aber die k-Konstante größer als 2,5 und ändert sich mit dem Dispersitätsgrad des suspendierten Quarzes.

4. Die Viskosität nimmt sowohl bei den rein wässerigen wie bei den stark elektrolythaltigen Suspensionen mit zunehmender Teilchengröße ab; es liegt hier ein weiteres Beispiel für den absteigenden Ast der von Ostwald postulierten Maximumkurve der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße vor.

5. Es wird gezeigt, daß der Anstieg der Viskosität mit zunehmendem Dispersitätsgrad bei den rein wässerigen Suspensionen teils auf die gegenseitige Wirkung der Lyosphären, teils auf den elektroviskosen Effekt und bei den stark elektrolythaltigen Suspensionen auf die durch die Haftfähigkeit der Teilchen bedingte Aggregatbildung zurückzuführen ist.

6. Die verschiedenen Elektrolyte beeinflussen die Viskosität der Quarzsuspensionen in dem Sinne, wie sie auch die Haftfähigkeit der Quarzteilchen erhöhen bzw. erniedrigen. Bei der Einwirkung von Neutralsalzen gilt die Wertigkeitsregel und die Regel der lyotropen Reihe. Die auf Quarz umladend wirkenden Salze verändern die Viskosität der Quarzsuspensionen entsprechend einer Maximum-Kurve. Im isoelektrischen Gebiet zeigt auch die Viskosität — wie die Haftfähigkeit — ein Maximum. Die Mineralsäuren wirken unter sonst gleichen Bedingungen infolge der stärkeren Wirksamkeit der Wasserstoffionen stärker als die Neutralsalze. Die Alkalihydroxyde haben bei mittleren Konzentrationen keinen Einfluß auf die Viskosität der Quarzsuspensionen.

7. Es wird gezeigt, daß die Heranziehung der Aktivitätskoeffizienten auch bei der Änderung der Viskosität der Suspensionen durch Einwirkung von starken Elektrolyten eine einfachere wie genauere Zusammenfassung der Elektrolytwirkung ermöglicht. In Lösungen der verschiedenen Neutralsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen ordnen sich die Viskositätswerte um eine S-förmige Kurve, wenn man sie im Koordinatensystem gegenüber dem Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions (f_+) aufträgt.

* * *

Die Untersuchungen wurden mit der Unterstützung der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt. Für die Erteilung der materiellen Hilfe sprechen wir an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Aus dem Chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Zur Kenntnis der Aluminiumstearate.

Von E. Eigenberger und A. Eigenberger-Bittner (Prag).

(Eingegangen am 30. April 1940)

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, an Hand der Aluminiumsalze der Stearinsäure Einblick in den grundlegenden Bau der Aluminiumsalze höherer Fettsäuren zu gewinnen. Die technische Bedeutung letzterer steht in Zusammenhang mit vielen Eigenschaften, vor allem der Viskosität und Beständigkeit ihrer Lösungen. Die Frage nach dem Bau tritt um so mehr in den Vordergrund, als es dem Schrifttum nach nicht gelingt, Aluminiumtristearat herzustellen.

Die reinen Aluminiumstearate zeigen keine Neigung zur Kristallisation und besitzen ausgesprochene Harzeigenschaften. Harzartige Stoffe

können meist nur durch wiederholtes, eventuell fraktioniertes Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln rein erhalten werden. Bei den Al-Salzen höherer Fettsäuren wurde diese Arbeitsweise von verschiedenen Forschern deshalb abgelehnt, weil man eine fortschreitende Zerlegung des Salzes auch in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln befürchtete. Man rechnete also stillschweigend mit einem Bau der Al-Salze als lose Anlagerungsverbindungen. Voraussetzung hierfür wären Hydrolysenvorgänge, die vor allem bei der Darstellung der Salze in wasserhaltigem Medium verlaufen müßten. Der Einfluß dieser Vorgänge müßte daher den Verlauf der Salzbildung bestimmen. Wie aus dem folgenden Überblick entnommen werden kann, wurden diese Überlegungen bisher wenig beachtet und wenig Versuche unternommen, auf diesem Wege Aufklärung über die Natur der Aluminiumstearate zu erhalten. Dagegen waren uneinheitliche Rohprodukte vielfach Gegenstand technischer und theoretischer Untersuchungen.

Während die zweiwertigen Metalle mit höheren Fettsäuren definierte zweisäurige Salze liefern, werden bei den dreiwertigen Metallen kristallisierte, tertiäre Salze von Fettsäuren nur beim Cer beschrieben[1]). Der schwache Basenchrakter des Aluminiumoxydhydrates befähigt dagegen das Aluminium nicht mehr zur Bildung beständiger, dreisäuriger Salze mit höheren Fettsäuren.

Für die Darstellung von Aluminiumstearat werden im neueren Schrifttum die folgenden, grundsätzlich verschiedenen Wege angegeben. Die doppelte Umsetzung von Alkaliseifen mit Aluminumsalzen ist altbekannt und auch heute noch der am meisten beschrittene Weg[2]). Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hängt von den Fällungsbedingungen ab, jedenfalls ist es unmöglich, auf diese Weise unmittelbar säurefreie Fällungen zu erhalten[3]). Nach einer Patentschrift lassen sich durch Umsetzung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd mit gelöster Stearinsäure ein- oder zweibasische Aluminiumseifen gewinnen[4]). Die Reaktion von Säuren mit Aluminiumalkoholaten oder aktiviertem Al, in Anwesenheit geeigneter Lösungsmittel, soll nach einer anderen Patentschrift bis zu tertiären Aluminiumsalzen führen können[5]). Im Gegensatze hierzu betonen Mc Bain und Mc Clatchie[6]) und später F. S. Sicata[7]), daß Al-Tristearat nicht existenzfähig ist. Eine vierte Darstellungsmethode zur Gewinnung von Stearaten mehrwertiger Metalle fanden L. W. Ryan und W. W. Plechner[8]) in der Umsetzung von Metallchloriden mit den freien Säuren bei gleichzeitiger Bindung der freiwerdenden Salzsäure, wobei basische Salze erhalten wurden. Eine größere Anzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit Messungen an den durch doppelte Umsetzung gefällten, rohen Aluminiumsalzen und zwar be-, sonders mit der Lösung oder Quellung in organischen Lösungsmitteln[9]). Es wird erkannt, daß die Verdickungswirkung vom angewandten Salztyp abhängt[10]). Wo. Ostwald und R. Riedel[11]) haben u. a. auch Aluminiumseifen in homologer Reihe dargestellt und sie in bezug auf DEK, Brechungsvermögen, Dipolmoment, Viskosität und Strukturviskosität untersucht, wobei sich Einflüsse geltend machten, die bei der bisherigen Kenntnis der Produkte nicht zu überblicken waren. Beispielsweise zeigte sich, daß die Viskosität von der Herstellungsweise und vom Wassergehalt des fettsauren Aluminiumsalzes stark beeinflußt wurde.

Den folgenden Betrachtungen legen wir die zwei wichtigsten Methoden zur Herstellung von Aluminiumseifen zugrunde: 1. Die doppelte Umsetzung von Aluminiumsalz mit Alkaliseifen, 2. die Herstellung aus Aluminumhydroxyd und freier Säure. Bei beiden Arbeitsweisen ist es nicht zu vermeiden, daß die Reaktionsprodukte freie Säure enthalten. Zur näheren Untersuchung der Aluminiumstearate erschien es erforderlich, einerseits die Methode des wiederholten Umfällens anzuwenden, anderseits die hydrolytischen Vorgänge zu beachten. Die Reaktionsprodukte bilden Systeme aus Aluminiumoxydhydraten und Stearinsäure, bei denen wir nach unseren Untersuchungen zwei harzartige Typen unterscheiden können[12]).

[1]) R. S. Morrell, J. chem. Soc. London **113**, 117, 119; Chem. Zbl. **1919** I, 513.

[2]) Vgl. J. H. Braun, Die Metallseifen **1932**, 13, 17, 18.

[3]) R. Cornil, Chem. Zbl. **1938** II, 621.

[4]) N. P. 55572; Chem. Zbl. **1936** I, 470.

[5]) DRP. 569946; Chem. Zbl. **1931** II, 1347; **1933** I, 2463.

[6]) Mc Bain und Mc Clatchie, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3266; Chem. Zbl. **1932** II, 2309.

[7]) F. S. Sicata, Drugs Oils Paints **51**, 148; Chem. Zbl. **1936** II, 379.

[8]) L. W. Ryan und W. W. Plechner, Ind. Engng. Chem. **26**, 909; Chem. Zbl. **1934** II, 3844; USA. P. 2132997.

[9]) E. Markowicz, Farbenztg. **34**, 326; **36**, 2050 (1931); M. H. Fischer und M. O. Hooker, Kolloid-Z. **51**, 39 (1930).

[10]) F. J. Sicata, Ind. Engng. Chem. **30**, 550; Chem. Zbl. **1938** II, 1711.

[11]) Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **69**, 185 (1934); **70**, 68 (1935).

[12]) Sie bilden farblose, glasklare Produkte, sofern sie frei sind von beigemischter Säure und Aluminiumoxydhydrat.

Bei bestimmter Arbeitsweise kann man Produkte erhalten, die beim Umfällen aus organischen Lösungsmitteln rasch einen gleichbleibenden Aluminiumgehalt erreichen (im Mittel 6,5 Proz.) und die dann weder freie Säure beim Umfällen, noch unlösliche Gelanteile beim Umlösen abgeben. Es besteht kein Bedenken, diesen Typ, der durch doppelte Umsetzung entsteht, seiner beachtlichen Beständigkeit wegen, als echtes Aluminiumsalz aufzufassen. Es gelingt somit unter geeigneten Bedingungen, ein gegen Umfällen beständiges Aluminiumstearat zu erhalten, das, wie weiter unten ausgeführt wird, ein basisches Salz ist. Zum Unterschiede von diesem Produkt kann man auch zu einem Typ gelangen, der beim Umlösen und Umfällen fortschreitend in freie Säure und lösliche, sowie unlösliche basische Salze zerlegt wird. Der Aluminiumgehalt kann dabei bis auf etwa 15 Proz. und mehr ansteigen. Die aluminiumreichen Produkte bilden unlösliche Gele. Da sich die Produkte sonst wie richtige Salze verhalten, schlagen wir zur Unterscheidung zunächst die Bezeichnung „Pseudo-Aluminiumsalze" vor. Die Produkte entstehen durch Anlagerung von Stearinsäure an Aluminiumoxydhydrate. Mit dieser Unterscheidung soll jedoch nichts darüber ausgesagt werden, ob nur zwei Arten der Bindung des Aluminiumoxydhydrates an die Stearinsäure möglich sind, oder ob eine Reihe von Übergängen zwischen echter Salzbildung und adsorptiver Bindung bestehen. In Zusammenhang mit der leichten Veränderlichkeit des Aluminiumoxydhydrates wären auch Einzeltypen geringer Beständigkeit durchaus denkbar. Die Ursachen für die Verschiedenheit von Aluminiumstearat und Pseudo-Aluminumstearat müssen im verschiedenen Bau des Aluminiumoxydhydratrestes gesucht werden. Daß bei der praktisch üblichen Ausführung der doppelten Umsetzung[13]) das Reaktionsprodukt häufig auch Pseudo-Aluminiumstearat enthält, geht aus folgender Überlegung hervor.

Das Al-Stearat ist im alkalischen Gebiet ($p_H > 8$) nicht beständig, somit auch nicht in wasserhaltigen Lösungen der einfachen Alkaliseifen. Daher wird bei Zusatz von Aluminiumsalzen, z. B. Alaun, zu Seifenlösungen solange Aluminiumhydroxyd gebildet werden, bis $p_H < 8$ ist[14]). In diesem Bereich liegt das Beständigkeitsgebiet der sogenannten sauren Seifen, besonders in alkoholisch-wässerigem Medium. Erst die sauren Seifen bilden somit einen Reaktionspartner für die doppelte Umsetzung zwischen Aluminiumsalz und Alkaliseife. Im Gegensatz hierzu bilden sich aus Aluminiumhydroxyd und der vorhandenen freien Stearinsäure nur Pseudo-Stearate. Je höher daher der Alkaligehalt der Seifenlösung ist, um so mehr Pseudosalz wird gebildet werden. Während somit die sogenannten sauren Seifen als ein Reaktionspartner für die doppelte Umsetzung in Betracht zu ziehen sind, ist die Frage nach dem zweiten Umsetzungspartner noch offen.

Bekanntlich reagieren alle wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen zufolge Hydrolyse sauer. Vermindert man die ($H^{\cdot}$) dieser Lösungen, so vergrößert man damit auch die hydrolytische Spaltung. Mit der Art dieser Hydrolyseprodukte beschäftigen sich eine Reihe von Untersuchungen, vor allem von G. Jander, denen zufolge sich bei der Zufuhr von OH' Salze der sogenannten Isopolybasen des Aluminiums bilden. Z. B. bildet Aluminiumnitrat bei der Hydrolyse, unter dem Einfluß zunehmender Mengen von Alkali, Salze vom Typus $(AlO \cdot NO_3)_n$, wobei als höchstes Glied der polymeren Hydrolysereihe eine Verknüpfung von 8 Al und 7 O festgestellt wurde[15]). Bei weiterer p_H-Erhöhung erfolgt Abscheidung des Meta-Hydroxydes

$$(AlO \cdot OH)m \cdot aqua^{16}).$$

Der Hydrolysenverlauf kann somit durch kettenartige Aggregate vom Typus

$$(NO_3)_2Al \cdot O \cdot [Al(NO_3) \cdot O]_x \cdot Al(NO_3)_2$$

veranschaulicht werden. Diese Körper verschiedener Molgröße stehen untereinander in einem Gleichgewicht, wobei für eine bestimmte Verdünnung und eine bestimmte ($H^{\cdot}$) eine durchschnittliche Molgröße gegeben ist, die in jeder Lösung überwiegt. Wir können somit die Salze der Jander'schen Isopolybasen als den zweiten Reaktionspartner für die doppelte Umsetzung ansehen, die im ganzen Existenzgebiet saurer Seifen erfolgen kann. Da die schwerlöslichen Aluminiumstearate aber auch in stärker saurem Medium beständig sind, steht ihrer Bildung auch in diesen Gebieten nichts im Wege. Dies spielt beim Zusatz der Alkalistearatlösung zu einem Überschuß von Aluminiumsalzlösung eine Rolle. Hierbei konkurriert die Bildung freier Stearinsäure mit dem Vorgang der doppelten Umsetzung.

[13]) Zusatz von Alaun oder Aluminiumsulfat zur wässerigen Alkaliseifenlösung in der Hitze.

[14]) Über die Umsetzung bei Zusatz von Alkaliseife zu überschüssiger Alaunlösung siehe weiter unten.

[15]) Kolloid-Beih. **43**, 295 (1936). Vgl. ferner Z. anorg. allg. Chem. **200**, 257; **206**, 241. — Nach Erreichung dieser Typen tritt im weiteren Wachstum des Kations Verzögerung ein.

[16]) Bei mehr als 2 Mol Lauge auf 1 Mol Aluminiumnitrat.

Da sich die Aluminiumhydroxydbildung vermeiden läßt, entsteht in diesem Falle neben viel freier Stearinsäure Aluminiumstearat.

Bringt man die Untersuchungen G. Jander's mit der Bildung von Aluminumstearat durch doppelte Umsetzung in Beziehung, so läßt sich auch hier auf eine Bildung höhermolekularer Hydrolyseprodukte schließen. Am Beispiel des Al-Nitrates betrachtet, kann man sich vorstellen, daß Umsetzung und Hydrolyse kombiniert und in Konkurrenz miteinander verlaufen. Es wird also abwechselnd Austausch eines NO_3-Restes gegen OH und gegen Stearinsäure erfolgen, der Ablauf wird durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten geregelt. Die Molekülvergrößerung wird auch hier bei einer durchschnittlichen Kettengröße zum Stillstand kommen. Ferner können auf dem Wege der doppelten Umsetzung aus Aluminiumsalzen und Alkalistearat in wasserhaltiger Lösung zweisäurige Aluminiumstearate nicht erwartet werden, dagegen höher basische Hydrolyseprodukte.

Die Bildung von Aluminiumstearat.

Bei Gewinnung des Aluminiumstearates kann die Anwesenheit größerer Mengen freier Stearinsäure nicht stören, sofern jede Fällung von Aluminiumhydroxyd vermieden wird. Zur Darstellung wurde folgender Weg beschritten: Zur Lösung von saurem Alkalistearat in wässerigem Alkohol wurde unter kräftigem Rühren bei 50—60° Alaunlösung zufließen gelassen[17]). Der Alkoholzusatz hält die Stearinsäure in Lösung und hemmt gleichzeitig die Hydrolysenvorgänge.

Die Reaktion verläuft zunächst im neutralen Gebiet unter nur geringer Senkung des p_H. Die Flüssigkeit trübt sich kolloid durch Stearinsäure und Aluminiumstearat. Schließlich fällt das p_H auf etwa 3,5, und die Lösung stockt zufolge Abscheidung des Reaktionsproduktes.

Übersicht über den Verlauf der doppelten Umsetzung.

Nr.	Alkaliseife	Reaktionsmedium	Neutralisationsstufe d. angew. Al-Salz.[18])	Proz. Ausbeute bezogen auf Gesamtsäure	Proz. Ausbeute bezogen auf K-Stearat
1.	K-Stearat	Wasser	1 Na_2CO_3 auf 1 Al···	etwa 85 (Pseudosalz)	85
2.	K-Stearat	Wasser + Alkohol	Al···	50	50
3.	K-Stearat + K-Distearat	Wasser + Alkohol	Al···	40	53
4.	K-Distearat	Wasser + Alkohol	Al···	35	70
5.	K-Distearat	Wasser + Alkohol	$^1/_2$ Na_2CO_3 auf 1 Al···	48	96

Wie aus der Übersicht ersichtlich ist, beteiligt sich bei der Verwendung von saurem K-Stearat mindestens die Hälfte der Gesamtsäure nicht an der Reaktion. Bezieht man dagegen den Umsatz auf das in der sauren Seife enthaltene neutrale Kaliumstearat, so beträgt derselbe bei Nr. 4 70 Proz., es wird somit nur $^1/_3$ der Seife durch Hydrolysenvorgänge der Umsetzung entzogen. Bei Nr. 5 wird dagegen 96 Proz. des Kaliumstearats in Aluminiumsalz überführt. Hieraus ist zu schließen, daß im Falle 5 die zur Umsetzung erforderlichen optimalen Bedingungen angenähert gegeben sind und nur noch unbedeutende Hydrolysevorgänge verlaufen.

Die Zusammensetzung des Aluminiumstearates (bei Arbeitsweise nach Nr. 4 oder 5) erreicht nach wiederholtem Umfällen einen gleichbleibenden, mittleren Al-Gehalt von 6,5. Der Wassergehalt ist je nach dem Grade der Trocknung verschieden. Besonders charakteristisch ist das gleichbleibende Atomverhältnis 5 Stearinsäure zu 4 Aluminium. Die Analysen führten zu der Formel

$$(C_{18}\,H_{35}O_2)_5 \cdot Al_4O_{3,5} \cdot \text{aqua},$$

bzw.

$$(C_{18}\,H_{35}O_2)_{10} \cdot Al_8O_7 \cdot Aq,$$

wobei der Wassergehalt je nach der Trocknung zwischen 8 bis 12 H_2O liegt. Für diese Summenformel bieten die Jander'schen Untersuchungen die Grundlage zur Entwicklung einer kettenförmigen Molekularformel:

$$(C_{18}H_{35}O_2)_2\,Al \cdot O \cdot [Al\,(C_{18}H_{35}O_2)\,O \cdot)]_6 \cdot Al\,(C_{18}H_{35}O_2)_2,$$ Mol. Gew.: (3302).

Diese Formel ließe sich aus dem von G. Jander in Betracht gezogenen, höchstmolekularen Hydrolysensalz durch doppelte Umsetzung abgeleitet denken. Die Ergebnisse bestätigten somit seine Auffassung über den Bau der Salze von

[17]) Der umgekehrte Vorgang (Zusatz von Alkaliseife zu einem großen Überschuß von Aluminiumsalz) ist praktisch bedeutungslos und für den Reaktionsverlauf weniger aufschlußreich.

[18]) Alaunlösung läßt sich mit Sodalösung in der Kälte „neutralisieren".

Isopolybasen des Aluminiums, deren Isolierung ihm nicht gelang. Die Untersuchungen lassen auf eine im Durchschnitt einheitliche Zusammensetzung schließen. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ließen sich an Benzollösungen nicht durchführen, die Werte schwankten zwischen 1000 und 6000.

Bei jeder bisherigen Darstellung von Aluminiumstearat spielen die Hydrolysevorgänge eine entscheidende Rolle. Selbst wasserfrei hergestellte Produkte erreichten beim wiederholten Umfällen mit gewöhnlichem Alkohol den konstanten Aluminiumgehalt des beschriebenen Aluminiumstearats[19]). Es sei daher nochmals betont, daß die Herstellung von reinen, zwei- und dreisäurigen Al-Salzen höherer Fettsäuren bisher nicht gelang[20]).

Die Bildung von Pseudo-Aluminiumstearat.

Die Entstehung von Pseudo-Aluminiumstearaten ist dadurch gekennzeichnet, daß auf Aluminiumhydroxyd freie Stearinsäure niedergeschlagen wird. Die Beständigkeit der Pseudosalze ist verschieden, je nach der Natur des zuerst gebildeten Aluminiumhydroxyds[21]). Wurde das Aluminiumhydroxyd mit überschüssigem Ammoniak gefällt, bauen sich die Pseudosalze auf Basis der aus 4 bis 8 Al-Gliedern bestehenden sog. Polyhydroxyde auf, die sich durch leichte Peptisierbarkeit auszeichnen. Dagegen ist ihre Verkettung eine sehr feste. Bei löslichen Pseudo-Aluminiumstearaten ließ sich der Säuregehalt bis fast auf $^1/_3$ der im echten Salz gebundenen Stearinsäuremenge erniedrigen. Man könnte somit die löslichen Pseudostearate als den Fall einer Peptisation von Aluminiumhydroxydgel durch organische Säuren in organischen Lösungsmitteln auffassen, somit als Organosole von Aluminiumhydroxyden, die durch Stearinsäure peptisiert wurden. Die zum Peptisieren des Aluminiumhydroxyds erforderliche Säuremenge ist bekanntlich von der Dispersität und dem Alter der Gelpräparate abhängig[22]).

Zwischen dem unlöslichen Gelzustand und dem löslichen Zustand liegende Zwischenstadien unbegrenzter Quellbarkeit und hoher Viskosität sind von Interesse. Solche Systeme zerfallen in der Wärme in begrenzt quellbares Gel und dünnflüssige Lösung, häufig unter Wasserabspaltung. Ähnliche, im Schrifttum beschriebene Vorgänge stehen vermutlich mit einer Alterung des eingebauten Aluminiumoxydhydrats in Zusammenhang. Die Erscheinungen werden durch erhöhte Temperatur und wasserentziehende Lösungsmittel hervorgerufen und stehen in Zusammenhang mit der Aufspaltung, die beim Umlösen und Umfällen des Pseudosalzes mit Alkohol eintritt. Die Bildung aluminiumreicher, unlöslicher Gelprodukte läßt sich dadurch erklären, daß ein Teil des Aluminiumhydroxyds zwar bei der Alterung seine Peptisierbarkeit verliert, dagegen noch adsorbierend auf aluminiumärmere Systeme und freie Stearinsäure wirkt.

Die thermische Alterung des Aluminiumstearats.

Während das Aluminiumstearat stundenlanges Erwärmen auf 100 bis 110° verträgt, erleidet es gegen 120° und darüber Veränderungen, die sich beim Umfällen in leichter Abspaltung von Säure und Bildung aluminiumreicher Gelprodukte äußern[23]). Aluminiumgehalt und Eigenschaften der Umlagerungsprodukte gleichen denen von Pseudosalzen. Die Umlagerung ist an der Luft von Oxydationsreaktionen begleitet, die zu einem Säureabbau führen.

Die Reaktion von Aluminiumsalzen der Stearinsäure mit Alizarin.

Die Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob die Farblackbildung basischer Aluminiumstearate Schlüsse über die Natur der Salze zuließe.

Beim System $Al_2O_3 \cdot aqua +$ Alizarin muß nach dem Schrifttum grundsätzlich zwischen adsorptiver und chemischer Bindung des Alizarins unterschieden werden. Die zwischen beiden Arten der Bindung bestehenden Übergänge lassen sich

[19]) Durch Umsetzung von $AlCl_3$ und saurer Seife in alkoholischer Lösung oder von Aluminiumäthylat und Stearinsäure in Xylol. Es ist mit einer Hydrolyse bei der Isolierung des Salzes zu rechnen.

[20]) Dies gilt auch für die Arbeitsvorschriften DRP. 569946, wonach das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und Alkohol behandelt wird. Nach N. P. 55572 werden Pseudosalze des Aluminiums erhalten.

[21]) Über Al-Hydroxyde vgl. Willstätter und Kraut, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1117; **57**, 58 (1924); G. F. Hüttig und Kostelitz, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 1 (1930); Kraut und Hummel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1697 (1931); G. Jander und Jahr, a. a. O.

[22]) Stabilisierend auf Pseudo-Aluminiumstearatsole wirken Stearinsäureüberschuß und Aluminiumstearat. In Parallele zur peptisierenden Wirkung der Stearinsäure auf Pseudostearat steht die lösungsvermittelnde Wirkung der Stearinsäure auf reines Aluminiumstearat in Benzol.

[23]) Bei 120° beträgt die Wasserabgabe 3,3 Proz.

aber nicht klar auseinanderhalten[24]). Das chemisch gebundene, normale Aluminiumalizarat ist, dank seines komplexen Charakters, ein beständiger Körper[25]).

Bei der Reaktion des Aluminiumstearats und der Pseudostearate mit Alizarin in organischen Lösungsmitteln erhält man hellrot bis tief purpurrot gefärbte Lösungen[26]). Die Farblacke aus löslichen Aluminiumstearaten sind gleichfalls löslich. Die Intensität der Farbigkeit und der Farbton hängen vom Verlauf der Umsetzung und somit von der Reaktionstemperatur, dem Verhältnis der Reaktionskomponenten, dem Alizarinüberschuß und den Begleitsubstanzen (Lösungsmittel und freie Stearinsäure) ab. Die Farblackbildung läßt sich daher nur schwer kolorimetrisch verfolgen und ist auch nicht zur Unterscheidung der Salztypen geeignet. Die Beeinflussung der Alizarinlackbildung ist besonders bei gewöhnlicher Temperatur sehr deutlich. Alkohol beschleunigt die Reaktion ebenso wie ein höherer Wassergehalt der Salze. Wasserentziehende Lösungsmittel, wie absoluter Alkohol, hemmen die Reaktion, eine nachträgliche Zufuhr von Wasser (feuchte Luft, wässeriger Alkohol) heben diese Wirkung wieder auf. Stark hemmend wirkt freie Stearinsäure, die in trockenem Medium und bei gewöhnlicher Temperatur die Farblackbildung praktisch verhindern kann. Aus dem Aluminiumstearat entstehen in der Wärme und mit überschüssigem Alizarin tief purpurrote Farblacke, wobei die Stearinsäure vollständig durch das Alizarin verdrängt werden kann. Der Aluminiumgehalt des Alizarinlackes, nach Absublimieren von Alizarinüberschuß und Stearinsäure im Vakuum, entspricht der Formel $(Aliz.)_{10}Al_8O_7$ und steht in Übereinstimmung mit dem oben entwickelten Bau des Aluminiumstearates. Vergleicht man die Farblackbildung an rein benzolischen Lösungen von Aluminiumstearat und Pseudo-Aluminiumstearat gleicher Aluminiumkonzentration oder gleicher Aluminium- und Stearinsäurekonzentration bei 20°, so zeigt das Aluminiumstearat ungefähr doppelt so starke Farblackbildung als das Pseudosalz. Bei dieser Reaktion wird Stearinsäure durch Alizarin verdrängt und ausgetauchst, so daß aus dem Aluminiumstearat ein Aluminiumalizarat, aus Pseudostearat dagegen Alizarinadsorptionsprodukte an Aluminiumoxydhydrat zu erwarten sind. Aus dem Reaktionsverlauf in der Kälte folgt, daß jenes Aluminiumsalz stärker reagiert, das mehr Stearinsäure an Aluminium gebunden hat. Ferner ergibt sich, daß vorherrschend die durch die Stearinsäure am Aluminium besetzten Stellen auch gegen Alizarin aktiv sind.

Der Umstand, daß mit Aluminiumstearat beständige Komplexsalze von Beizenfarbstoffen zu erwarten sind, mit Pseudosalz hingegen nur Adsorptionssysteme, dürfte für die Beizenfärberei von Interesse sein, da zu erwarten ist, daß die Eigenschaften beider Typen beträchtlich verschieden sind.

Beispiele.

Aluminiumstearat.

1. Umsetzung von saurem Kaliumstearat mit basischem Alaun ($^1/_2$ Na_2CO_3 auf 1 $Al^{\cdots}$).

5 g Stearinsäure wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 8,8 ccm n/1 alkohol. KOH und 150 ccm Wasser versetzt. Eine wässerige Lösung von 12 g K—Al-Alaun in 200 ccm Wasser wurde allmählich mit einer Lösung von 1,34 g Na_2CO_3 in der Kälte unter Schütteln gemischt. Beide Lösungen wurden auf 50° erwärmt und die Alaunlösung unter Rühren langsam der Seifenlösung zugesetzt. Die Fällung wurde mit heißem Wasser und heißem Alkohol ausgezogen. Freie Stearinsäure: 52 Proz. der angewandten Menge. Rohsalz: 6,2 Proz. Al. Nach Lösen des alkoholfeuchten Rohsalzes in Toluol wurde mit Alkohol umgefällt. 1. Produkt: 6,3 Proz. Al. Lösen und Umfällen wurden wiederholt. 2. Produkt: 6,35 Proz. Al. 3. Produkt: 6,4 Proz. Al.

Die Trennung von Sol und Gel erfolgte stets durch Zentrifugieren. Zur Analyse wurden Proben bei 100° getrocknet und der Al-Gehalt durch Glühen im Mikro-Platinschiffchen in einer Quarzmuffel vor dem Gebläse bestimmt.

Aluminiumstearat 2 Stunden bei 110° getrocknet: Gef.: 65,20 Proz. C, 11,12 Proz. H, 6,52 Proz. Al, 17,15 Proz. O.

$(C_{18}H_{35}O_2)_5 \cdot Al_4O_{3,5} \cdot (7{,}75\ H + 4{,}25\ O)$,

abgerundet auf:

$(C_{18}H_{35}O_2)_5 \cdot Al_4O_{3,5} \cdot 4\ H_2O$

oder $(C_{18}H_{35}O_2)_{10} \cdot Al_8O_7 \cdot 8\ H_2O$.

2. Umsetzung von saurem Kaliumstearat mit Alaun.

Gleiche Arbeitsweise wie unter 1. Extrahierbare freie Stearinsäure: 60 Proz. Rohsalz: 5,6 Proz. Al. 1. Produkt: 6,5 Proz. Al. 2. Produkt: 6,58 Proz. Al (lufttrocken).

Gef.: 63,84 Proz. C, 11,08 Proz. H, 6,58 Proz. Al, 18,50 Proz. O.

$(C_{18}H_{35}O_2)_5Al_{4,1}O_{3,5} \cdot 6\ H_2O$ (+ 0,4 H).

3. Umsetzung von saurem Kaliumstearat mit Aluminiumchlorid in alkoholischem Medium.

5 g Stearinsäure wurden in 8,8 ccm n/1 alkoholischer KOH und 50 ccm Alkohol gelöst. Zu der 50° warmen Lösung wurde eine ebensolche, alkoholische Lösung von 2,2 g Aluminiumchlorid unter Rühren zugefügt. 1. Umfällungsprodukt: 6,1 Proz. Al. 3. Umfällungsprodukt: 6,5 Proz. Al.

[24]) Vgl. H. B. Weiser und E. E. Porter, Chem. Zbl. **1928** I, 2240; H. B. Weiser, Chem. Zbl. **1930** I, 1542; A. K. Babko, Chem. Zbl. **1936** II, 1393.

[25]) R. Möhlau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 443 (1913). Al-Trializarat ist beständig gegen verd. HCl und löslich in verd. warmer Natronlauge.

[26]) Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 446 (1913).

4. Umsetzung von Kaliumstearat mit Alaun.

5 g Stearinsäure wurden in 17,6 ccm n/1 alkoholischer KOH und Alkohol wie oben beschrieben gelöst und mit Alaun umgesetzt. Freie Stearinsäure: 50 Proz. Rohsalz 5,6 Proz. Al. Aus Toluol mit Alkohol umgefällt: 1. Fraktion: 6,5 Proz. Al. 2. Fraktion: 6,3 Proz. Al. Die erste Fraktion aus Toluol mit Alkohol umgefällt: 6,4 Proz. Al.

5. Fällung von Aluminiumstearat in stark saurem Medium.

20 ccm einer 5proz. Lösung von Kaliumstearat wurden zu einer Lösung von ca. 16 g Alaun in 90 ccm Wasser (p_H 3,27) unter Rühren zugefügt (ca. 13facher Al-Überschuß). Nach der Fällung p_H 3,31. Das Produkt wurde mit Wasser, Alkohol und Azeton extrahiert. Freie Stearinsäure: 71 Proz. Al-Stearat nach Umfällen: 6,4 Proz. Al.

Trockenes Aluminiumstearat quillt in Benzolkohlenwasserstoffen zunächst zu einem Gel, das sich auch in der Wärme erst nach langem Schütteln löst. Reines, trockenes Aluminiumstearat löst sich in der Kälte auch nach Wochen nicht vollständig in reinem Benzol. Zusatz von wenig Alkohol erhöht die Löslichkeit und setzt die Quellbarkeit herab.

Thermische Alterung.

Zweifach umgefälltes Aluminiumstearat (6,4 Proz. Al) wurde 4 Stunden bei 107° an der Luft erhitzt. 2,1 Proz. Gewichtsverlust, 6,4 Proz. Al. Umgefällt: 6,4 Proz. Al. Hierauf 5 Stunden bei 120° erhitzt, unlöslich. Mit Toluol heiß extrahiert, Rückstand: 7,0 Proz. Al. Mit Alkohol extrahiert: 7,9 Proz. Al. Nach Zerlegung des Salzes und Umkristallisieren der freien Säure: F: 58°, Mol.-Gew.: 257.

Zweifach umgefälltes Aluminiumstearat (6,45 Proz. Al) wurde 2 Stunden auf 120° erhitzt: 6,5 Proz. Al. Mit Alkohol heiß extrahiert, Rückstand: 7,6 Proz. Al. 2 Stunden auf 145° erhitzt, mit Alkohol extrahiert, Rückstand: 10,5 Proz. Al.

Umsetzung mit Alizarin.

1 g Aluminiumstearat wurde in Toluol + Alkohol gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von 1,5 g Alizarin verkocht. Nach Abdestillieren wurde der Rückstand mit Alkohol und Äther extrahiert (1,13 Proz. Al). Zur Entfernung des freien Alizarins wurde 6 Stunden bei 20 mm und 170° absublimiert. Der zurückbleibende, purpurrote Lack war leicht löslich in Toluol—Alkohol. Zerrieben: braunes Pulver. Gef.: 6,9 Proz. Al. Ber.: 6,78 Proz. Al für $(Aliz)_{10}Al_8O_7$.

Pseudo-Aluminiumstearate.

1. Umsetzung von Kaliumstearat mit basischem Alaun (1 Na_2CO_3 auf 1 $Al^{\cdots}$).

Bei Abwesenheit von Alkohol, sonst Arbeitsweise wie bei Aluminiumstearat 1. Freie Stearinsäure: etwa 15 Proz. der angewandten Säure. Rohsalz: 9,4 Proz. Al. Beim Lösen und Umfällen verbliebener 1. Rückstand (16 Proz. des Rohsalzes): 20,9 Proz. Al. 1. Fraktion der Fällung: 13,2 Proz. Al. 2. Fraktion: 9,4 Proz. Al. Erste Fraktion gelöst und umgefällt: 2. Rückstand: 23,7 Proz. 2. Produkt: 14,6 Proz. Al. Gelöst und umgefällt: 3. Rückstand: 21,7 Proz. Al. 3. Produkt: 14,1 Proz.

2. Fällung von Stearinsäure auf überschüssiges Aluminiumhydroxyd.

a) 5 g Stearinsäure wurden in der Wärme mit 2 n Ammoniaklösung im Überschuß in Lösung gebracht und die klare Seifenlösung auf 250 ccm verdünnt. 25 g Alaun in 400 ccm Wasser gelöst, wurden bei 35° mit 40 ccm 2 n Ammoniaklösung gefällt, beide Lösungen sogleich unter Rühren vereinigt und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Azeton wurde 10 Stunden mit Azeton extrahiert. Freie Säure: etwa 20 Proz. Rohsalz: 15,8 Proz. Al, nur wenig löslich. Rückstand: 20,6 Proz. Al. 1. Umfällungsprodukt: 9,3 Proz. Al, restlos löslich. 2. Produkt: 10,8 Proz. Al, restlos löslich. 3. Produkt: 12,1 Proz. Al, restlos löslich. 4. Produkt: 13,8 Proz. Al.

b) Gleiche Arbeitsweise wie bei a) ohne mit Azeton zu extrahieren. Rohes Al-stearat: 16,9 Proz. Al. Beim Lösen und Umfällen: 1. Rückstand: 22,6 Proz. Al. 1. Umfällungsprodukt: 14,4 Proz. Al. Beim neuerlichen Lösen und Umfällen: 2. Rückstand: 25,4 Proz. Al, 2. Produkt: 21,4 Proz. Al.

3. Fällung von überschüssiger Stearinsäure auf Aluminiumhydroxyd.

5 g Stearinsäure wurden in wässerigem Ammoniak gelöst, auf 250 ccm verdünnt. 6 g Alaun wurden in 100 ccm Wasser gelöst, unter Rühren mit 10 ccm 2 n Ammoniak gefällt. Beide Lösungen wurden rasch unter Rühren vereinigt und mit verdünnter Salzsäure tropfenweise angesäuert. Die kolloide Fällung wurde zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 100° war das Produkt in Toluol restlos löslich. Rohprodukt: 9,5 Proz. Al. Umgefällt: 13,8 Proz. Al.

4. Anlagerung von Stearinsäure an Pseudo-Aluminiumstearat.

Ein in Benzol unlösliches, extrahiertes und gealtertes Gelsalz (10,5 Proz. Al) wurde mit Stearinsäure in Benzol erwärmt. Es trat teilweise Lösung ein. Die Lösung mit Alkohol gefällt, Fällungsprodukt: 7,9 Proz. Al.

Bei Lösung von getrocknetem, säurehaltigem Pseudo-Aluminiumstearat in Toluol zeigte sich auch nach Alkoholzusatz bisweilen unbegrenzte Quellbarkeit. Bei fortgesetztem Erwärmen verflüssigte sich die Lösung oft schlagartig, unter Abscheidung eines wenig quellbaren Geles und von Wasser. Z. B. abgeschiedenes Gel: 23,3 Proz. Al. Aus der Lösung nach Einengen mit Alkohol gefälltes Produkt: 11,7 Proz. Al.

Zusammenfassung.

Die Frage nach dem Bau der Aluminiumsalze der Stearinsäure wird, unter besonderer Berücksichtigung der Hydrolysenvorgänge bei der Bildung, untersucht. Durch die Methode des Umfällens wird erstmalig ein einheitlich zusammengesetztes Aluminiumstearat erhalten. Die Verfasser unterscheiden zwei Typen: echtes Aluminiumstearat, das beim Umfällen gleiche Zusammensetzung behält, und Pseudo-Aluminium-stearate, die beim Umlösen und Umfällen neben lös-

lichen Anteilen mit steigendem Aluminiumgehalt freie Säure und aluminiumreiche Gele bilden. Die Entstehung beider Typen hängt von den Reaktionsbedingungen ab und wird eingehend erörtert. Die unbeständigen Pseudo-Aluminiumstearate entstehen aus vorgebildetem Aluminiumhydroxyd und Stearinsäure. Die Untersuchungen des echten Aluminiumstearates führen zu völliger Übereinstimmung mit Ergebnissen G. Jander's über die Hydrolyseprodukte anorganischer Aluminiumsalze. Das Aluminiumstearat bildet hiernach ein basisches Salz, das der Formel

$$(C_{18}H_{35}O_2)_2Al \cdot O \cdot [Al(C_{18}H_{35}O_2) \cdot O]_6 \cdot Al(C_{18}H_{35}O_2)_2 \cdot aqua$$

entspricht. Dagegen sind die Pseudo-Aluminiumstearate als mehr oder weniger unbeständige Anlagerungsprodukte von Stearinsäure an verschiedene Aluminiumoxydhydrate aufzufassen. Die Darstellung von zwei- und dreisäurigen Aluminiumsalzen gelang nicht. — Aluminiumstearat und Pseudo-Aluminiumstearate tauschen bei der Umsetzung mit Alizarin die Stearinsäure gegen Alizarin aus. Aus dem Aluminiumstearat bilden sich beständige, basische Aluminiumalizarate.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Cluj (Rumänien).

Über die komplexen Kupfer(I)thiosulfate.

Von G. Spacu und J. G. Murgulescu (Cluj, Rumänien).

(Eingegangen am 30. April 1940)

Läßt man Kupfer (II) salzlösungen mit Alkalithiosulfatlösungen reagieren, so entstehen bekanntlich komplexe Kupfer(I)thiosulfate von der allgemeinen Formel

$$[Cu_n(S_2O_3)_m]^{(2m-n)'}.$$

Dies hat schon lange zu der Annahme geführt, daß die betrachtete Reaktion sich in folgenden Stufen abspielt:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + S_4O_6'' \qquad (I)$$

$$n\,Cu^{\cdot} + m\,S_2O_3'' \rightleftarrows [Cu_n(S_2O_3)_m]^{(2m-n)'} \qquad (II)$$

Manche Tatsachen haben aber bald darauf hingewiesen, daß die Reaktion nicht unter allen Umständen gemäß diesen Gleichungen stattfinden kann. So haben vermutlich Kessel[1]) und Siewert[2]) auch andere Oxydationsprodukte von Schwefel (SO_3'', S_3O_6'', SO_4'') neben Tetrathionat nachgewiesen, während Rosenheim und Steinhäuser[3]) aus den Analysenergebnissen die Möglichkeit heranziehen, daß durch teilweises Ersetzen von S_2O_3'' — durch S_4O_6'' — Ionen in der Additionsreaktion (II) gemischte Thiosulfat-Tetrathionatkomplexe entstehen.

Was aber die Reaktionsstufe (II) besonders charakterisiert, sind die zahlreichen Kupfer(I)-thiosulfate, die bei der Verwendung von Natriumthiosulfatlösungen zu entstehen scheinen. Dieser Umstand und das Fehlen eines zuverlässigen Verfahrens, die Reaktion näher zu verfolgen, haben die chemische Einheitlichkeit der so erhaltenen Komplexe, welche eher Mischungen als chemisch reine Verbindungen vorstellen müssen, verdächtig gemacht. In diesem Sinne ist nach Rosenheim und Steinhäuser[3]) die Mannigfaltigkeit der in der Literatur beschriebenen Kupfer(I)thiosulfate des Natriums zu deuten.

Eine nähere Untersuchung der oben erwähnten Reaktion stellt also zwei Hauptfragen auf: das Studium des Oxy-Reduktionsvorganges(I) und das Klarlegen der Reaktionsprodukte, die aus der Additionsreaktion(II) entstehen, d. h. die chemisch reinen Körper von den Mischungen, welche in der Literatur irrtümlich als chemische Verbindungen aufgefaßt worden sind, zu unterscheiden, dann diese Körperklasse durch das Auffinden von neuen Verbindungen zu ergänzen.

Für die Beantwortung dieser Fragen hat sich die potentiometrische Titration als besonders geeignet erwiesen. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind dann durch Messungen von elektromotorischen Kräften an Konzentrationsketten nach der Methode von Bodländer[4]) ergänzt worden. Nach einer kurzen Besprechung der Regeln, die bei der Ausführung der potentiometrischen Titrationen beobachtet werden müssen, lassen wir die bei den Titrationen von Kupfer(II)lösungen mit $(NH_4)_2S_2O_3$-, $K_2S_2O_3$- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen erhaltenen Ergebnisse folgen; dann werden die Grundlagen der Methode von Bodländer und die sich dadurch ergebenden Schlüsse kurz erwähnt.

[1]) Kessel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1581 (1878).
[2]) Siewert, Pogg. Ann. **56**, 323 (1842).
[3]) A. Rosenheim und R. Steinhäuser, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 81 (1900).
[4]) Bodländer, Festschrift zur Feier von R. Dedekind (Braunschweig 1901), 162; Z. anorg. allg. Chem. **31**, 1 (1902).

I. Die potentiometrische Titration.

Kupfer(II)salzlösungen wurden potentiometrisch mit Thiosulfatlösungen titriert, indem die Potentiale E der aus Kupferblech hergestellten Indikatorelektrode für die zugesetzten Reagensvolumen V gemessen wurden. Die Potentialmessungen wurden nach der Methode von Richards[5]) unter Verwendung der Normalelektrode von Ostwald als Bezugselektrode ausgeführt.

Um die so auftretenden, mit dem Maximum des Differentialquotienten $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ zusammenfallenden Potentialsprünge richtig aufzufassen, sind zwei Umstände besonders hervorzuheben, je nachdem der Potentialumschlag in Ab- oder Anwesenheit einer Fällung stattfindet.

Da durch die Reaktion (II) mehrere Kupferthiosulfatkomplexe entstehen können, die in der wässerigen Lösung existenzfähig sein dürften, so stellt sich in der Mischlösung ein Gleichgewicht zwischen zwei (oder mehreren) Komplexen, etwa gemäß der Gleichung:

$$[Cu_{n_2}(S_2O_3)_{m_2}]^{(2m_2-n_2)'} \rightleftarrows [Cu_{n_1}(S_2O_3)_{m_1}]^{(2m_1-n_1)'} + (n_2-n_1)\,Cu^{\cdot} + (m_2-m_1)\,S_2O_3''$$

ein. Die Mengenverhältnisse der vorhandenen Komplexe, hängen von ihren Beständigkeiten und von den Konzentrationen der bei der Titration verwendeten Lösungen ab. Bei dem Auftreten des Potentialumschlages befinden sich also Kupfer(I)salz- und Thiosulfatmengen zwischen mindestens zwei Verbindungen verteilt: der Potentialsprung ist nicht, wie bei der Entstehung eines einzigen chemischen Körpers, auf die von der Zusammensetzung desselben abhängenden Äquivalenzverhältnisse zurückzuführen. Dieser für unsere Aufgabe wichtige Schluß kann in dem folgenden Satz zusammengefaßt werden: In Abwesenheit jedes Niederschlages kann man nicht aus dem Umschlagsvolumen die Zusammensetzung der vorhandenen Verbindungen berechnen; der Potentialsprung zeigt nur ihr Vorhandensein in der Lösung an.

Fallen die während der Titration entstandenen Kupfer(I)thiosulfate aus, so werden dadurch die Bedingungen für das Klarlegen unserer Aufgabe viel günstiger. Denn wartet man nach jedem Reagenzzusatz, bis die Potentiale einen möglichst konstanten Wert annehmen, so stellt der gebildete Niederschlag einen einheitlichen Körper dar, dessen Zusammensetzung aus dem Umschlagsvolumen, unter Berücksichtigung der zu titrierenden Kupfer(II)salzmenge, in der üblichen Weise berechnet werden kann.

Die Gültigkeit dieser Regel ist leicht festzustellen. Da die zuerst als mechanische Mischung abgeschiedenen Niederschläge verschiedene Löslichkeiten besitzen, erzeugt der leichter lösliche Komplex $Cu^{\cdot}$- und S_2O_3''-Ionenkonzentrationen, die mit dem Löslichkeitsprodukt des schwerer löslichen Körpers unvereinbar sind. Dieser Umstand verursacht bei ausreichendem Abwarten eine vollständige Abscheidung des letzten Komplexes auf Kosten des ersten, welcher zuletzt aus der festen Phase verschwinden kann. Der Ablauf dieser Vorgänge wird von den Potentialen der Indikatorelektrode angezeigt: durch Rühren des entstandenen Niederschlages verschieben sich die Potentiale, um erst dann einen konstanten Wert anzunehmen, wenn derselbe zu einer einheitlichen Zusammensetzung gelangt, welche, wie bei jeder Fällungstitration, von dem Potentialsprung angegeben wird.

Um nun die Fällung der Kupfer(I)komplexe hervorzurufen, haben wir den zu titrierenden Lösungen Alkohol zugesetzt. Durch die Veränderung des Alkoholgehaltes und der Konzentration der Kupfer(II)salz- und Thiosulfatlösungen kann man die schnelle Abscheidung eines einzigen Komplexes begünstigen und so eine tadellose Darstellungsmethode für jedes Kupferthiosulfat aufstellen. Die Ausführung der Reaktion als potentiometrische Titration bietet also die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf näher zu verfolgen, die Verwechslung zwischen mechanischen Gemengen und chemisch reinen Verbindungen zu vermeiden und die hier betrachteten Kupfer(I)thiosulfate in reinem Zustande zu erhalten.

Ob die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen bloß Kupfer(I)thiosulfate oder gemischte Thiosulfat-Tetrathionatkomplexe darstellen, läßt sich leicht durch Vergleichen der Analysenergebnisse derselben mit der aus den potentiometrischen Titrationen berechneten Zusammensetzung entscheiden. Die Frage nach dem Verlauf der Reaktionsstufe (I) wird sich dann indirekt beantworten lassen.

In den vorliegenden Versuchen wurden stets Kupfer(II)nitratlösungen mit Thiosulfatlösungen von derselben Konzentration potentiometrisch titriert. Das Kupfer(II)nitrat ist wegen seiner Löslichkeit in Alkohol, seiner weitgehenden Ionisation und der geringen Neigung des NO_3'-Ions zur Komplexbildung vorgezogen worden. Nur ausnahmsweise, aus den weiter unten angegebenen Gründen, wurden in einigen Fällen die Kupfer(I)-

[5]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl. (Leipzig 1925), 464.

thiosulfate $[CuS_2O_3]Me$ oder $[Cu_2(S_2O_3)_3]Me_4$ (Me = NH_4, K, Na), in festem Zustande als Ausgangstoffe bei den Titrationen verwendet.

1. Die komplexen Ammoniumkupfer(I)-thiosulfate.

Die Konzentrationen der Kupfer(II)nitrat- und der Ammoniumthiosulfatlösungen wurden von 0,1 bis 3,0 m systematisch variiert; die Temperatur wurde während der Titration zwischen 15 bis 20° C eingehalten. Der Übersichtlichkeit wegen werden im folgenden die Lösungen, die zur Abscheidung derselben Ammoniumkupfer(I)-thiosulfate führen, zusammen besprochen.

a) 0,1- und 0,2 m-Lösungen. Die mit Lösungen von dieser Konzentration erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Während der Titration scheidet sich, je nach dem Alkoholgehalt der zu titrierenden Kupfer(II)-nitratlösung, entweder ein gelb-kristallinischer oder ein weiß-amorpher Niederschlag ab.

Tabelle I.

Der Alkoholgehalt T. Alkohol : T. Lösung	Die abgeschiedene Verbindung	Das gefundene Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechnete Äquivalenzvolumen (ccm)
	0,1 m-Lösungen		
3:1	$[CuS_2O_3]NH_4$, gelb	21,78	21,74
3:1	„ „	21,74	21,74
3:1	„ „	21,55	21,53
3:1	„ „	21,57	21,53
3:1	„ „	21,60	21,53
4:1	„ „	21,70	21,74
4:1	„ „	21,55	21,53
5:1	„ „	21,69	21,74
5:1	„ „	21,55	21,53
6:1	„ „	21,66	21,74
6:1	„ „	21,71	21,74
7:1	$[CuS_2O_3]NH_4$, weiß	21,71	21,74
8:1	„ „	21,65	21,74
	0,2 m-Lösungen		
3:1	$[CuS_2O_3]NH_4$, gelb	24,55	24,56
4:1	„ „	24,55	24,56
5:1	„ „	24,54	24,56
6:1	$[CuS_2O_3]NH_4$, weiß	24,54	24,56
8:1	„ „	24,55	24,56

Das Umschlagsvolumen stimmt in beiden Fällen mit dem für die Verbindung $[CuS_2O_3]NH_4$ berechneten Äquivalenzvolumen gut überein. Die Analyse ergab, daß auch bezüglich der Hydratation die abgeschiedenen Niederschläge identisch sind und der Formel $[CuS_2O_3]NH_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ entsprechen.

	Cu Proz. Gefunden			Berechnet
Die gelb-kristall. Verbindg.:	31,25,	31,20,	31,25	31,25
Die weiß-amorphe Verbind.:	31,52,	31,32,	31,48	31,35
	S Proz.			
Die gelb-kristall. Verbind.:	31,53,	31,76,	31,77,	31,63
Die weiß-amorphe Verbind.:	31,58,	31,76,	31,65	31,63
	NH_4 Proz.			
Die gelb-kristall. Verbind.:	8,60,	8,65		8,90
Die weiß-amorphe Verbind.:	8,55,	8,52		8,90

Abgesehen von dem Hydratationsgrad ist der gelb-kristallinische Körper mit dem von Rosenheim und Steinhäuser[6]) als

$$Cu_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 \cdot 2\, H_2O$$

beschriebenen Doppelsalz identisch.

Bei den Titrationen von Kupfer(II)nitratlösungen mit einem kleineren Alkoholgehalt als 3 Teile Alkohol auf 1 Teil Lösung, scheidet sich keine feste Phase ab und der Potentialsprung entspricht, wie oben erklärt wurde, einer in der Lösung befindlichen Mischung von

$$[CuS_2O_3]NH_4 \text{ und } [Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4.$$

Letzteres ist weiter unten beschrieben.

Um die sich während der Titration abspielenden Vorgänge hervorzuheben, geben wir in der Tabelle II eine potentiometrische Titration wieder. Die verschiedenen in der Tabelle enthaltenen Größen bedeuten

V die in Kubikzentimeter ausgedrückte Reagenzmenge,

E_i das Potential der Indikatorelektrode in Millivolt, gleich nach dem Hinzufügen der Reagenzlösung gemessen,

E_f dasselbe, aber nachdem die Potentiale einen konstanten, von der Zeit unabhängigen Wert angenommen haben,

t das dazu nötige, in Minuten gemessene Zeitintervall,

$\frac{\Delta E}{\Delta t}$ die Veränderung der Potentiale (Millivolt/Minute) in den letzten zwei Minuten, wo dieselben als praktisch konstant aufgefaßt wurden,

$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ der in der üblichen Weise, unter Heranziehen der E_f-Werte, gebildete Differentialquotient.

In der letzten Spalte ist das Aufeinanderfolgen der Niederschläge und deren Farben angeführt.

[6]) A. Rosenheim und R. Steinhäuser, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 81 (1900).

Tabelle II.

10 ccm 0,1 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung + 40 ccm Alkohol werden mit 0,1 m-$(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 60					
10,0	+ 33	+ 19	14	0,25		Es tritt ein braunvioletter Niederschlag auf
15,0	+ 4	+ 5	4	0,25		Der Niederschlag wird blau und geht dann in violett über
20,0	— 23	— 18	6	0,25		
21,0	— 41	— 34	6	0,25		Der Niederschlag nimmt einen gelben Stich an
21,5	— 87	— 60	20	0,50	125	↓ Die gelbe Farbe wird intensiver
21,6	— 88	— 72,5	20	0,50	450	
21,7	—122	—117,5	14	0,25	420	Der Niederschlag wird vollkommen gelb
21,8	—155	—159,5	10	0,12	205	
21,9	—180	—180	4	0,00		
22,0	—190	—193,5	6	0,25		
22,5	—225	—225,5	4	0,12		
23,0	—240					

Tabelle III.

10 ccm 0,5 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung + 30 ccm Alkohol wurden mit 0,5 m-$(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 79					
10,0	+ 55	+ 55	4	0,00		Es tritt ein violetter Niederschlag auf
16,0	+ 39	+ 37	8	0,12		
20,0	+ 14	+ 14	4	0,00		
21,0	— 55	— 2	6	0,25		Es erscheint der gelbe Stich
21,5	— 48	— 37,5	10	0,50	71	
22,0	—124	—114,5	10	0,25	154	↓ Die Intensität der gelben Farbe nimmt zu
22,5	—230	—139	50	1,00	49	
23,0	—200	—131	30	0,50		
24,0	—283	—150	20	0,00		Der Niederschlag beginnt weiß zu werden
26,0	—310	—178	14	0,25		
26,5	—297	—187	14	0,00		↓ Die Intensität der weißen Farbe nimmt zu
26,8	—297	—198	16	0,25		
26,9	— 26	—213,5	10	0,25	55	
27,0	—286	—219	20	0,50	910	
27,1	—310	—310	6	0,00	270	Der Niederschlag ist weiß kristallinisch geworden
27,2	—338	—337	4	0,25		
27,3	—346					
27,5	—357					
28,0	—372	—371	4	0,25		

Das Umschlagsvolumen: 21,70 ccm; berechnet für $[CuS_2O_3]NH_4$ 21,74 ccm.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, geht der Bildung von $[CuS_2O_3]NH_4$ die Abscheidung eines violetten, dann eines blauen Niederschlages voran. Ob diese Verbindungen auch komplexe Kupfer(I)thiosulfate vorstellen oder als Kupfer(II)thiosulfatverbindungen aufzufassen sind, konnten unsere Versuche nicht entscheiden.

b) 0,5 und 1,0 m-Lösungen. Unter diesen Konzentrationsbedingungen addiert das zuerst abgeschiedene Kupfer(I)salz $[CuS_2O_3]NH_4$ Ammoniumthiosulfat und geht in die Verbindung $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$ über. Der Reaktionsverlauf wird an Hand der Tabelle III veranschaulicht.

Die Ergebnisse der ausgeführten Titrationen sind in der Tabelle IV wiedergegeben bei einem

Tabelle IV.

Der Alkoholgehalt T. Alkohol: T. Lösung	Die abgeschiedene Verbindung	Das gefundene Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechnete Äquivalenzvolumen (ccm)
	0,5 m-Lösungen		
2:1	$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$	26,96	27,01
3:1	„	27,05	27,01
4:1	„	27,03	27,01
6:1	„	27,03	27,01
8:1	„	27,04	27,01
	1,0 m-Lösungen		
1:1	$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$	26,06	26,33
2:1	„	26,32	26,33
2:1	„	26,30	26,33
3:1	„	26,30	26,33

kleineren Alkoholgehalt der zu titrierenden Lösungen.

Das II. Umschlagsvolumen: 27,05 ccm; berechnet für $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$: 27,01 ccm, es entstehen keine Fällungen und die Potentialsprünge weisen nicht auf das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung hin.

Das so erhaltene Kupfer(I)ammoniumthiosulfat ist weiß-kristallinisch und entspricht der Formel

$$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O,$$

wie es aus den folgenden Analysenergebnissen hervorgeht.

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	22,34, 22,28, 22,18, 22,20	22,24
S Proz.:	33,90, 33,62, 33,66, 33,84, 33,72	33,66
NH_4 Proz.:	12,51, 12,26	12,62

Im übrigen ist diese Verbindung mit dem von Rosenheim und Steinhäuser[7]) als

$$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,(NH_4)_2S_2O_3 \cdot H_2O$$

beschriebenen Doppelsalz identisch.

c) 3,0 m- und 6,0 m-Lösungen. Bei der Titration von 3,0 m $Cu(NO_3)_2$-Lösungen mit $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösungen von derselben Konzentration addiert der vorher beschriebene Komplex $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$ Ammoniumthiosulfat, um in eine mehr Thiosulfat enthaltende Verbindung überzugehen. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Niederschlages sind die auftretenden Potentialsprünge klein, und das Umschlagsvolumen muß von dem Äquivalenzvolumen merklich abweichen. Die Alkoholzusätze sind nun nicht mehr zu empfehlen, da dieselben den erwähnten Additionsvorgang dermaßen verlangsamen, daß eine richtige Titration nicht auszuführen ist. Bei der Titration von 3,0 m $Cu(NO_3)_2$-Lösungen mit 6,0 m $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösungen (Tabelle V) werden die Ergebnisse genauer; der letzte Potentialsprung deutet auf eine Verbindung hin, welche vorläufig als $[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7$ aufgefaßt werden soll.

Tabelle V. 10 ccm 3,30 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung wurden mit 5,574 m-$(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 137					
5,0	+ 112	+ 110	4	0,50		Braun-violetter Niederschlag
8,0	+ 95	+ 70	20	0,00		Der Niederschlag wird gelb
10,0	+ 60	+ 53	12	0,25		
12,0	+ 20	— 18	12	—		Der Niederschlag wird weiß
13,0	— 60	— 12	12	—		
14,0	— 12	— 27,5	19	0,12	187	
14,5	— 123	— 121	4	0,25	424	
15,0	— 148	— 333	35	0,20	46	
16,0	— 333	— 379	20	0,25		Das Aussehen des Niederschlages verändert sich
17,0	— 382	— 400	16	0,25		
18,0	— 403	— 400	16	0,25		
19,0	— 400	— 314	50	0,50		
20,0	— 316	— 316	4	0,00		
21,0	— 318	— 318,5	4	0,12		
22,0	— 321	— 321	4	0,00		
23,0	— 323	— 273	60	0,00		
24,0	— 274	— 273	12	0,12		
25,0	— 275	— 273	12	0,12	17	
26,0	— 282	— 290	16	0,12	66	
27,0	— 318	— 356	16	0,70	189	Farblose gut ausgebildete Kristalle
28,0	— 495	— 545	14	1,00	27	
29,0	— 572					

Umschlagsvolumen: 27,5 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7$: 29,67 ccm. Da der Niederschlag stark mit abgeschiedenem Schwefel verunreinigt ist, wurde das Titrationsprodukt aus lauwarmem Wasser umkristallisiert. Die Analysenergebnisse der so erhaltenen farblosen, gut ausgebildeten oktaedrischen Kristalle führen zu der endgültigen Formel:

$$[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4NO_3.$$

[7]) A. Rosenheim und R. Steinhäuser, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 81 (1900).

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	7,97, 8,02, 8,02, 7,98	7,97
S Proz.:	32,31, 32,49, 32,11, 32,44	32,13
NH_4 Proz.:	20,13, 20,12	20,33
N Proz.:	19,18	19,30

Wird die Kupfer(II)nitratlösung durch eine Kupfer(II)chloratlösung von derselben Konzentration ersetzt, so erhält man einen weißkristallinischen Niederschlag, der, in derselben Weise behandelt, zu kubischen Kristallen von der Zusammensetzung

$$[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4ClO_3$$ führt.

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	7,49, 7,53	7,55
S Proz.:	30,51, 30,43, 30,49	30,49
Cl Proz.:	8,51, 8,54	8,43
NH_4 Proz.:	18,90	19,31

Es ist ein Sprengstoff, der sich beim Erwärmen oder durch Schlag heftig zersetzt.

Die letzten zwei Verbindungen gehören der von Rosenheim und Steinhäuser[8]) beschriebenen Verbindungsklasse von der allgemeinen Formel

$[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4X$ (X = Cl, Br, J, SCN)

an. Durch Lösen der entsprechenden Kupfer(I)-halogenide in Ammoniumthiosulfatlösungen konnten sie die Halogenverbindungen leicht erhalten; da Kupfer(I)nitrat und -chlorat nicht bekannt sind, werden die oben beschriebenen Tripelsalze durch Eindampfen einer Lösung dargestellt, welche die theoretischen Mengen von

$(Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$, NH_4NO_3
bzw. NH_4ClO_3 und $(NH_4)_2S_2O_3$

enthält.

Es sei auch bemerkt, daß das Vorhandensein von Schwefel in dem während der Titration abgeschiedenen Niederschlag auf komplizierte, in der ersten Stufe stattfindende Oxy-Reduktionsvorgänge hinweist: die Oxy-Reduktionsreaktion spielt sich also nur in mäßig konzentrierten Lösungen nach der Gleichung (I) ab; in sehr konzentrierten (3,0 m—6,0 m) Lösungen wird die Reaktionsgleichung verwickelt.

d) Die Titration von

$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$

mit konzentrierten $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösungen. Um die Additionsreaktion (II) weiter verfolgen zu können, ohne diesen Vorgang, wie bei den letzten Titrationen, durch fremde Anionen zu stören, haben wir die Verbindung

$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$

direkt, im festen Zustande, mit konzentrierter Lösung von Ammoniumthiosulfat titriert. Es tritt ein Potentialsprung auf, welcher bei der Erniedrigung der Titrationstemperatur (Tabelle VI) dem von der Verbindung $[Cu(S_2O_3)_3](NH_4)_5$ erforderten Äquivalenzvolumen zustrebt.

Das Umschlagsvolumen: 1,45 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_3](NH_4)_5$: 1,31 ccm. Die beträchtliche Differenz zwischen Umschlags- und Äquivalenzvolumen rührt von der großen Löslichkeit des Niederschlages her.

Da die Verbindung sich in dem Umwandlungsintervall befindet, scheiden die Lösungen,

[8]) A. Rosenheim und R. Steinhäuser, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 81 (1900).

Tabelle VI.

1,3400 g $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ wurde mit 5,574 m-$(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung bei 2° C titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
1,2	—615	—610	8	0,5	
1,4	—625	—625	12	0,00	75
1,5	—646	—649	12	0,00	240
1,6	—661	—666	12	0,00	170
1,7	—672	—677	8	0,00	110
1,8	—682	—687	8	0,00	100
1,9	—695	—699	8	0,00	

welche die nach der Gleichung

$$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 + 3\,(NH_4)_2S_2O_3 = 2\,[Cu(S_2O_3)_3](NH_4)_5$$

berechneten Mengen von $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4$ und $(NH_4)_2S_2O_3$ enthalten, zuerst das anfängliche Kupfer(I)salz ab. Um schon am Anfang der Kristallisation die erwünschten Kristalle zu erhalten, wird $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ mit einem Überschuß von $(NH_4)_2S_2O_3$ (3,8 Mol statt 3,0 Mol) versetzt. Durch Einengen im Vakuum über NaOH scheidet die Lösung farblose nadelförmige Kristalle ab. Die Analysenergebnisse stimmen mit der Formel

$[Cu(S_2O_3)_3](NH_4)_5 \cdot 4\,H_2O$

vollkommen überein:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	11,23, 11,10, 11,20	11,31
S Proz.:	34,34, 34,44, 34,12, 34,18, 34,25, 34,41	34,23
NH_4 Proz.:	15,75	16,04

Diese Verbindung ergänzt die Klasse der Ammoniumkupfer(I)thiosulfate und schreibt dem Kupferatom die Koordinationszahl 6 zu.

2. Die komplexen Kaliumkupfer(I)thiosulfate.

a) 0,1 m—1,0 m-Lösungen. Bei den potentiometrischen Titrationen der Kupfernitratlösungen mit Kaliumthiosulfatlösungen von denselben Konzentrationen treten, in Gegenwart von bestimmten Alkoholzusätzen, zwei Potentialsprünge auf. Wie aus dem Gang der Potentiale ersichtlich ist (Tabelle VII) lagert der zuerst abgeschiedene Komplex $[CuS_2O_3]K$, auf den sich der erste Potentialsprung bezieht, Kaliumthiosulfat an, um in die Verbindung $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, welche den zweiten Sprung hervorruft, überzugehen.

Sämtliche Titrationsergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengestellt. Man bemerkt, daß bei der Vergrößerung des Alkoholgehaltes der zu titrierenden Lösungen das erste Umschlagsvolumen wächst, während sich das zweite vermindert.

Tabelle VII.

10 ccm 0,1 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung + 10 ccm Alkohol wurden mit 0,1 m-$(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 50					
12,0	+ 26	+ 27	6	0,16		Es entsteht ein weißer Niederschlag
18,0	— 76	— 63	40	0,08		
20,0	— 75	— 74	42	0,00		
21,0	— 78	— 87	40	0,00		
21,5	— 87	—110	12	0,00	50	
21,7	—110	—120	36	0,16	465	
21,9	—130	—213	160	0,00	535	
22,1	—320	—320	14	0,00	90	
22,3	—340	—338	12	0,00	50	
22,5	—352	—348	12	0,00		
23,0	—366	—362	12	0,00		
24,0	—376	—333	42	0,30		Der Niederschlag nimmt einen gelben Stich an
25,0	— 368	—335	30	0,30	0	
26,0	— 365	—335	30	0,16	0	
26,5	— 356	—335	26	0,50	48	
27,0	— 359	—359	12	0,00	40	
27,5	— 379	—379	16	0,00	30	Der Niederschlag wird vollkommen gelb
28,0	— 394	—394	6	0,00		
29,0	—410	—410	6	0,00		
31,0	—438					

Das I. Umschlagsvolumen: 21,91 ccm; berechnet für $[CuS_2O_3]K$: 21,91 ccm.

Das II. Umschlagsvolumen: 27,00 ccm; berechnet für $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$: 27,38 ccm.

Da die Alkoholzusätze die Reaktionsgeschwindigkeiten herabsetzen, wird die Umwandlung der zuerst abgeschiedenen Mischung in eine einheitliche Verbindung erschwert: man erhält unter diesen Umständen Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, in welchen bis zum ersten Sprung die vorherrschende Verbindung $[CuS_2O_3]K$ mit $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$ verunreinigt ist, um dann bei dem zweiten Sprung die letztere in vorwiegender Menge zu erhalten.

Die dem ersten Sprung entsprechende Verbindung ist weißkristallinisch.

Die Analysenergebnisse führen zu der Formel:

$$[CuS_2O_3]K \cdot H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	27,05, 27,17	27,30
S Proz.:	27,30, 27,45, 27,32	27,55
K Proz.:	16,50	16,80

Sonst ist diese Verbindung dem von Rosenheim und Steinhäuser[9]) als

$$Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$$

beschriebenen Doppelsalz ganz ähnlich.

Der andere Kupfer(I)thiosulfatkomplex stellt gelbe Prismen dar, aus deren Analyse sich die Formel $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot 2\,H_2O$ aufstellen läßt:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	19,68, 19,74, 19,75	19,38
S Proz.:	28,50, 28,51, 28,52	29,33
K Proz.:	23,66	23,84

Auch dieser Komplex ist zuerst von Rosenheim und Steinhäuser[9]) als

$$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,K_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$$

beschrieben worden. Die Abweichungen der gefundenen Ergebnisse von den berechneten Werten sind entweder durch Verunreinigung mit kleinen Mengen von $[CuS_2O_3]K \cdot H_2O$, oder durch das teilweise Ersetzen von Thiosulfatgruppen mit Tetrathionat hervorgerufen. Da auch die Umschlagsvolumen von den entsprechenden Äquivalenzvolumen in demselben Sinne wie die Analysenergebnisse abweichen, ist die letzte Annahme viel wahrscheinlicher.

Wie Rosenheim und Steinhäuser[9]) gefunden haben, geht $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot 2\,H_2O$ in Gegenwart eines Überschusses von $K_2S_2O_3$-Lösung in die wasserfreie Verbindung

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$$

über, welche in weißen Nadeln kristallisiert. Unsere Versuche haben gezeigt, daß sich diese Umwandlung in konzentrierten Lösungen und bei 35—40° C besonders schnell vollzieht. Dem während der Titration einer mit dem gleichen Volumen versetzten 0,5 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung ab-

[9]) A. Rosenheim und R. Steinhäuser, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 81 (1900).

Tabelle VIII.

Der Alkoholgehalt T. Alk.: T. Lösg.	Der erste Potentialsprung: Die abgeschiedene Verbindung	Das gefund. Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechn. Äquivalenzvolumen (ccm)	Der zweite Potentialsprung: Die abgeschiedene Verbindung	Das gefund. Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechn. Äquivalenzvolumen (ccm)
			0,1 m-Lösungen			
1:1	$[CuS_2O_3]K$, rein; weiß-kristallinisch	21,90	21,90	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, rein; gelb-kristallinisch	27,00	27,38
2:1	$[CuS_2O_3]K$, amorph;	22,20	21,90	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-	26,70	27,38
3:1	verunreinigt mit	23,30	21,90	amorph; verunreinigt	26,55	27,38
4:1	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$	23,50	21,90	mit $[CuS_2O_3]K$	26,50	27,38
			0,2 m-Lösungen			
1/2:1	$[CuS_2O_3]K$ rein; weiß-kristallinisch	21,35	21,41	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, rein; gelbkristallinisch	26,30	26,76
1:1	$[CuS_2O_3]K$ rein; weiß-kristallinisch	21,30	21,41	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-kristallinisch; wenig mit $[CuS_2O_3]K$ verunreinigt	26,20	26,76
2:1	$[CuS_2O_3]K$ gelb-amorph; verunreinigt mit $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$	24,50	21,41	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$ gelb-amorph; verunreinigt mit $[CuS_2O_3]K$	26,10	26,76
4:1	—	—	—	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$ gelb-amorph; verunreinigt	26,10	26,76
6:1	—	—	—	mit $[CuS_2O_3]K$	26,00	26,76
			0,5 m-Lösungen			
0:1	$[CuS_2O_3]K$, rein;	17,60	17,54	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, rein;	21,30	21,90
1/2:1	weiß-kristallinisch	17,60	17,54	gelb-kristallinisch	21,60	21,90
1:1	$[CuS_2O_3]K$, gelb-amorph; verunreinigt mit $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$	20,50	17,54	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-amorph; verunreinigt mit $[CuS_2O_3]K$	21,50	21,90
2:1	—	—	—	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-amorph; verunreinigt	21,50	21,90
4:1	—	—	—	mit $[CuS_2O_3]K$	21,50	21,90
			1,0 m-Lösungen			
0:1	$[CuS_2O_3]K$, rein;	21,35	21,14	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, rein;	25,75	26,42
1/2:1	weiß-kristallinisch	21,35	21,14	gelb-kristallinisch	25,80	26,42
1:1	$[CuS_2O_3]K$, gelb-amorph; verunreinigt mit $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$	22,75	21,14	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-amorph; verunreinigt mit $[CuS_2O_3]K$	25,65	26,42
2:1	—	—	—	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4$, gelb-amorph; verunreinigt	25,85	26,42
4:1	—	—	—	mit $[CuS_2O_3]K$	25,95	26,42

geschiedenen Niederschlag wird nach dem zweiten Sprung ein Überschuß von $K_2S_2O_3$-Lösung unter kräftigem Rühren hinzugefügt; die Analysen der so erhaltenen weißen Nadeln weisen auf die Formel $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$ hin:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	20,07, 20,08, 20,06, 20,04	19,93
S Proz.:	30,24, 30,21, 30,24, 30,17	30,16
K Proz.:	24,53	24,52

Der erhaltene Kupfer(I)thiosulfatkomplex, stellt also nicht das wasserfreie Salz, sondern ein Monohydrat dar.

b) Die Titration von $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$ mit konzentrierten $K_2S_2O_3$-Lösungen. Bei der Titration von $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$ in festem Zustande mit konzentrierten (3—4 m) Kaliumthiosulfatlösungen tritt ein einziger Potentialsprung auf, der auf die Entstehung einer neuen Anlagerungsverbindung $[Cu(S_2O_3)_3]K_5$ hinweist. Die Herabsetzung der Temperatur übt keinen günstigen Einfluß aus, und das Umschlagsvolumen weicht merklich von dem entsprechenden Äquivalenzvolumen ab (Tabelle IX).

Das Umschlagsvolumen: 1,57 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_3]K_5$: 1,11 ccm.

Bei gewöhnlicher Temperatur (15—20° C) befindet sich diese Verbindung ebenso wie das analoge Ammoniumkupfer(I)thiosulfat in dem

Tabelle IX. 1,0192 g $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$ wurde mit 4,36 m $K_2S_2O_3$-Lösung bei 0°C titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
1,0	—650	—671	12	0,00	
1,2	—678	—676	8	0,00	15
1,4	—681	—679	8	0,25	75
1,6	—689	—694	12	0,25	65
1,8	—704	—707	12	0,25	40
2,0	—715	—715	8	0,00	
2,2	—721	—721	4	0,00	

Umwandlungsintervall. Wird aber

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$$

mit einem Überschuß von konzentrierter $K_2S_2O_3$-Lösung (5 Mol $K_2S_2O_3$ für 1 Mol Kupfer(I)salz) versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten im Vakuum die farblosen prismatischen Kristalle schon am Anfange der Kristallisation ab. Die Analysenergebnisse stimmen mit der Formel $[Cu(S_2O_3)_3]K_5 \cdot 3\,H_2O$ überein:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	9,65, 9,60, 9,67	9,78
S Proz.:	29,92, 29,13, 30,12	29,63
K Proz.:	30,65, 30,57	30,10

Diese Anlagerungsverbindung ergänzt die Klasse der komplexen Kaliumkupfer(I)thiosulfate.

c) Verbindungen der Klasse

$$[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KX.$$

Lösungen, welche die gemäß der Gleichung:

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 + 4\,KNO_3 + 5\,K_2S_2O_3 = 2\,[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KNO_3$$

berechneten Mengen von Kupfer(I)salz, Kaliumnitrat und Kaliumthiosulfat enthalten, scheiden beim Verdunsten farblose, gut ausgebildete Kristalle ab. Die Analyse zeigt, daß dem so erhaltenen Kupfer(I)komplex die Formel:

$$[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KNO_3$$

zukommt:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	6,43, 6,48	6,43
S Proz.:	25,87, 26,04	25,97
K Proz.:	35,96	35,62

Die Entstehung dieser Verbindung kann auch potentiometrisch verfolgt werden, indem das Kupfersalz $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$ in festem Zustande, nach dem Zusatz der berechneten Menge von KNO_3, mit einer konzentrierten Kaliumthiosulfatlösung titriert wird (Tabelle X).

Umschlagsvolumen: 1,93 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KNO_3$: 1,995 ccm. Die Übereinstimmung zwischen Umschlags- und Äquivalenzvolumen ist vorzüglich.

Tabelle X.
1,0986 g $[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O + 0{,}7$ g KNO_3 wurde mit 4,36 m-$K_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
1,0	—435	—599	20	0,25	
1,2	—599	—605	12	0,00	
1,4	—607	—606	8	0,25	
1,6	—610	—605	12	0,00	
1,8	—620	—614	24	0,25	45
2,0	—652	—654	20	0,25	200
2,2	—676	—680	20	0,25	130
2,4	—700	—697	8	0,00	85

Die beschriebene Verbindung gehört der Klasse: $[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KX$ an, welche auch bei den Kupfer(I)thiosulfaten des Ammoniums vertreten ist. Die Versuche, auch andere Kupfer(I)salze von diesem Typus (X = Cl, Br ...) herzustellen, sind einstweilen erfolglos geblieben.

3. Die komplexen Natriumkupfer(I)thiosulfate.

Um die Besprechung der folgenden Ergebnisse zu erleichtern, geben wir in der nachfolgenden Tabelle die von den verschiedenen Forschern als chemische Verbindungen beschriebenen Natriumkupfer(I)thiosulfate wieder.

Die Zahl der als einheitliche Verbindungen angenommenen Kupfer(I)thiosulfate des Natriums ist recht groß. Unsere Versuche bringen auf diesem Gebiete die längst erwünschte Vereinfachung.

a) 0,0—1,0 m-Lösungen. Je nach dem Alkoholgehalt der zu titrierenden Kupfer(II)-nitratlösungen treten entweder ein einziger Potentialsprung oder zwei, ja sogar drei Potentialsprünge auf. Im ersten Falle scheidet sich während der Titration kein oder nur ein unvollständiger Niederschlag aus und der Potentialsprung ist bekanntlich nicht auf die Bildung einer einheitlichen Verbindung zurückzuführen. Aus diesem Grunde sind diese Versuche aus der sich auf die Titrationsergebnisse beziehenden Tabelle XIV weggelassen worden. Treten zwei oder drei Potentialsprünge auf, so ist der letzte wegen der unvollständigen Fällung sehr klein (Tabelle XI und XII); das entsprechende Umschlagsvolumen ist, aus demselben Grund, in der Tabelle XIV nicht angeführt.

Umschlagsvolumen: 20,25 ccm; berechnet für $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$: 20,22 ccm.

Wie weiter unten gezeigt wird, verdankt der letzte Sprung sein Auftreten der Entstehung einer neuen Verbindung: $[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot NaNO_3$.

	Die Formel der Verbindung	Darstellungsmethode und Eigenschaften	Beschrieben von:
1.	3 $Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	Aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$; gelb	Lenz[10])
2.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	Aus 1, mit $Na_2S_2O_3$ und Alkohol; farblos	Rammelsberg[11])
3.	$Cu_2O \cdot S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	Aus 1 Mol $CuSO_4$ und 2 Mol $Na_2S_2O_3$; gelb	V. Hauer[12])
4.	5 $Cu_2S_2O_3 \cdot 4\,Na_2S_2O_3 \cdot 8\,H_2O$	Aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$; gelb	Jochum[13])
5.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 \cdot 6\,H_2O$	Wie 4, durch Fällen mit Alkohol; weiß	
6.	$Cu_4Na_6S_6O_{22}$	Aus $CuCl_2$ und $Na_2S_2O_3$; weiß	
7.	5 $Cu_2S_2O_3 \cdot 4\,Na_2S_2O_3 \cdot 6\,H_2O$	Aus 6, mit $Na_2S_2O_3$; weiß	
8.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	Aus 6, mit einem Überschuß von $Na_2S_2O_3$ und Alkohol; weiß	
9.	$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$	Aus $CuCl_2$ und $Na_2S_2O_3$; weiß	
10.	2 $Cu_2S_2O_3 \cdot 7\,Na_2S_2O_3 \cdot 12\,H_2O$	Aus 9, mit $Na_2S_2O_3$; weiß	
11.	2 $Cu_2S_2O_3 \cdot 7\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	Aus 9, mit $Na_2S_2O_3$; weiß	
12.	$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 4\,H_2O$	Aus 1 Mol $CuSO_4$ und 2 Mol $Na_3S_2O_3$; grün	Vortmann[14])
13.	3 $Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 8\,H_2O$	Wie 12, bei 40° C; gelb	
14.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 4\,H_2O$		
15.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$		
16.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$	Aus 13, mit den berechneten Mengen $Na_2S_2O_3$; farblos	
17.	$Cu_2S_2O_3 \cdot 4\,Na_2S_2O_3 \cdot 6\,H_2O$		
18.	2 $Cu_2S_2O_3 \cdot 5\,Na_2S_2O_3 \cdot 12\,H_2O$		
19.	7 $Cu_2S_2O_3 \cdot 5\,Na_2S_2O_3 \cdot 16\,H_2O$	Aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$; gelblich	Bhaduri[15])
20.	4 $Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 \cdot 9\,H_2O$	Aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$; gelblich	
21.	$Cu_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot 2^1/_2\,H_2O$	Aus 1 Mol $Cu(CH_3CO_2)_2$ und 2 Mol $Na_2S_2O_3$ in essigsaurer Lösung	

Tabelle XI. 10,0 ccm 0,1 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung + 10 ccm Alkohol wurden mit 0,1 m-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 48					
12,0	+ 30	+ 29	10	0,00		Es tritt ein gelb kristallinischer Niederschlag auf
18,0	+ 10	+ 6,5	16	0,08		
19,0	— 2	— 3	10	0,00		
19,6	— 10	— 14	18	0,00		
20,0	— 24	— 28	12	0,00		
20,1	— 36	— 40	22	0,00	120	
20,2	— 70	—110	40	0,20	700	
20,3	—214	—237	30	0,25	1270	
20,4	—253	—255	10	0,00	180	
20,6	—275	—270	10	0,00		
21,0	—290	—274	14	0,00		
22,0	—290	—282	18	0,16		
23,0	—290	—286	14	0,16		
24,0	—300	—286	14	0,00	18	Der Niederschlag beginnt sich zu lösen
24,5	—300	—295	14	0,00	60	
25,0	—325	—325	8	0,00	38	Der Niederschlag ist vollkommen gelöst
25,5	—344	—344	6	0,00		
26,0	—354	—354	4	0,00		
27,0	—368					

Das I. Umschlagsvolumen: 20,28 ccm; berechnet für $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$: 20,22 ccm.

Das II. Umschlagsvolumen: 21,70 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)]Na$: 21,80 ccm.

Der zuerst gebildete Komplex $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$ addiert leicht Natriumthiosulfat, um in $[CuS_2O_3]Na$ überzugehen. Da der Additionsvorgang sich um so schneller vollzieht, je größer der Alkoholgehalt der Lösung ist, so ist der während der Titration der reichlich mit Alkohol versetzten Kupfer(II)nitratlösungen, abgeschiedene Komplex $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$ stets mit $[CuS_2O_3]Na$ verunreinigt: der erste Potentialsprung erscheint dann zu spät (Tabelle XIII).

Das I. Umschlagspotential: 20,90 ccm; berechnet für $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$: 20,22 ccm.

Das II. Umschlagspotential: 21,75 ccm; berechnet für $[CuS_2O_3]Na$: 21,80 ccm.

[10]) Lenz, Liebigs Ann. Chem. **40**, 29 (1841).
[11]) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 321 (1842).
[12]) V. Hauer, Abh. Wien. Akad., Abt. B, Math.-naturw. Kl. **13**, 443.
[13]) Jochum, Inaug.-Dissert. (Berlin 1885).
[14]) Vortmann, Mh. Chem. **9**, 156 (1888).
[15]) Bhaduri, Z. anorg. allg. Chem. **17**, 1 (1898).

Tabelle XII.

10,0 ccm 0,1 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung + 40 ccm Alkohol wurden mit 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 56					
12,0	+ 31	+ 32	14	0,00		Es erscheint ein gelb amorpher Niederschlag
18,0	+ 21	+ 17	20	0,00		
19,0	— 2	— 6	18	0,12		
19,6	— 16	— 24	28	0,20		
20,0	— 36	— 40	26	0,00		
20,2	— 60	— 67	30	0,00	135	
20,3	— 77	—135	60	0,20	680	
20,4	—170	—194	120	0,00	590	
20,5	—250	—217	24	0,00	230	
20,6	—250	—218	18	0,00	10	
20,8	—290	—247	22	0,16		Der Niederschlag beginnt weiß zu werden
21,0	—297	—256	30	0,16		
21,2	—300	—262	28	0,00	30	
21,4	—300	—275	32	0,16	65	
21,6	—310	—292	30	0,00	85	
21,8	—317	—317	14	0,00	125	Der Niederschlag ist weiß geworden
22,0	—329	—329	6	0,00	60	
22,2	—337	—337	6	0,00	40	
23,0	—356	—356	6	0,00		
24,0	—366	—366	6	0,00		Der Niederschlag beginnt sich zu lösen
25,0	—375	—375	6	0,00	9	
26,0	—387	—390	10	0,00	15	
27,0	—400	—400	6	0,00	10	Der Niederschlag ist vollständig gelöst
29,0	—411					

Tabelle XIII.

10,0 ccm, 0,1 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösung + 80 ccm Alkohol wurden mit 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	+ 78					
12,0	+ 40	+ 42	10	0,00		Es entsteht ein weißer Niederschlag, der gleich gelb wird
18,0	+ 20	+ 15	24	0,00		
19,0	+ 7	+ 3	18	0,00		
20,0	— 8	— 10	12	0,00		
20,4	— 22	— 23	12	0,00		
20,6	— 36	— 35	16	0,00		
20,8	— 60	— 64	10	0,16	145	
21,0	—116	—110	12	0,00	230	Der Niederschlag wird allmählich weiß
21,2	—188	—135	18	0,16	125	
21,6	—250	—151	22	0,00		
21,7	—300	—176	36	0,00	250	Der Niederschlag ist weiß geworden
21,8	—300	—396	54	0,00	2200	
21,9	—410	—410	12	0,00	140	
22,0	—415	—367	30	0,50		
23,0	—437	—382	18	0,16	15	
25,0	—440	—428	12	0,00	23	
26,0	—450	—450	6	0,00	12	
27,0	—456	—456	6	0,00		

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Titrationsergebnisse ist in der Tabelle XIV wiedergegeben.

Um den Hydratationszustand der auf diese Weise nachgewiesenen Verbindungen zu bestimmen, wurden sie der Analyse unterworfen. Die erste erwies sich als Oktohydrat von der Formel: $[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5 \cdot 8\,H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	32,07, 32,41, 32,33, 32,28	32,32
S Proz.:	27,66, 27,74, 27,03, 28,16, 28,08, 28,30	27,95
Na Proz.:	8,03	8,35

Tabelle XIV.

Der Alkoholgehalt T. Alk.; T. Lösg.	Der erste Potentialsprung: Die abgeschiedene Verbindung	Das gefund. Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechn. Äquivalenzvolumen (ccm)	Der zweite Potentialsprung: Die abgeschiedene Verbindung	Das gefund. Umschlagsvolumen (ccm)	Das berechn. Äquivalenzvolumen (ccm)
0,1 m-Lösungen						
1:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, rein;	20,25	20,22	—	—	—
2:1	gelb-kristallinisch	20,25	20,22	—	—	—
4:1	$Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, gelb-	20,30	20,22	$[CuS_2O_3]Na$, rein;	21,70	21,80
6:1	amorph; verunreinigt	20,70	20,22	weiß-amorph	21,75	21,80
8:1	mit $[CuS_2O_3]Na$	20,90	20,22		21,75	21,80
0,2 m-Lösungen						
1/2:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, rein;	20,20	19,54	—	—	—
1:1	gelb-kristallinisch	19,55	19,54	—	—	—
2:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6Na_5$, gelb-	19,75	19,54	—	—	—
4:1	amorph; verunreinigt	20,00	19,54	$[CuS_2O_3]Na$, rein;	21,05	21,04
6:1	mit $[CuS_2O_3]Na$	20,10	19,54	weiß-amorph	21,10	21,04
0,5 m-Lösungen						
1/2:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, rein;	20,05	20,11	—	—	—
1:1	gelb-kristallinisch	20,05	20,11	—	—	—
2:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, gelb-	20,70	20,11	$[CuS_2O_3]Na$, weiß-	21,45	21,66
4:1	amorph; verunreinigt	20,50	20,11	amorph; wenig mit	21,45	21,66
6:1	mit $[CuS_2O_3]Na$	20,90	20,11	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$ verunr.	21,35	21,66
1,0 m-Lösungen						
1/2:1	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5$, gelb-	19,95	19,31	—	—	—
1:1	kristallinisch; verunr.	20,40	19,31	$[CuS_2O_3]Na$, rein;	20,85	20,80
2:1	mit $[CuS_2O_3]Na$	20,30	19,31	weiß-amorph	20,75	20,80
4:1	—	—	—	$[CuS_2O_3]Na$, rein;	20,85	20,80
6:1	—	—	—	weiß-amorph	20,85	20,80

Sie stellt eine gelb-kristallinische in Wasser schwer lösliche Fällung dar, welche in reinem Zustande von Bhaduri[16]) erhalten und als Doppelsalz

$$7\,Cu_2S_2O_3 \cdot 5\,Na_2S_2O_3 \cdot 16\,H_2O$$

formuliert worden ist. Da die anderen sich von den Grundformeln:

$$3\,Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3$$[17]);
$$4\,Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3$$[18]);
$$5\,Cu_2S_2O_3 \cdot 4\,Na_2S_2O_3$$[19])

ableitenden, weniger Thiosulfat als $[CuS_2O_3]Na$ enthaltenden und als chemische Verbindungen beschriebenen Komplexe auch durch diese systematischen Untersuchungen keine Bestätigung finden konnten, sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dieselben nicht als einheitliche Verbindungen, sondern als Mischungen aufzufassen.

Das zweite Natriumkupfer(I)thiosulfat, welches in reinem Zustande leicht durch Titration von 0,2 m-$Cu(NO_3)_2$-Lösungen erhalten wird, ist eine weiß amorphe Fällung von der Formel: $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2H_2O$:

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	28,27, 28,23, 28,18	28,17
S Proz.:	28,56, 28,78, 28,74, 28,84	28,42
Na Proz.:	10,27, 10,31, 10,30	10,19

Aus den in der Literatur angeführten Hydraten stimmt nur die von Vortmann[20]) beschriebene Verbindung mit diesem Hydratationsgrad überein.

Die Titration von $[CuS_2O_3]Na\ 1^1/_2H_2O$ mit 3 m $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Wird $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O$ in festem Zustande mit konzentrierten 3 m Lösungen von $Na_2S_2O_3$ titriert, so setzt sich der Additionsvorgang (II) fort, indem noch zwei Anlagerungsverbindungen entstehen, die durch die entsprechenden Umschlagspotentiale hervorgehoben werden. Während sich der erste Potentialsprung unbedingt auf die Verbindung $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$ bezieht, weicht das zweite Umschlagsvolumen merklich von dem für die wahrscheinliche Verbindung

[16]) Bhaduri, Z. anorg. allg. Chem. **17**, 1 (1898).
[17]) Lenz, Liebigs Ann. Chem. **40**, 29 (1841).
[18]) Bhaduri, Z. anorg. allg. Chem. **17**, 1 (1898).
[19]) Jochum, Dissert. (Berlin 1885).
[20]) Vortmann, Mh. Chem. **9**, 156 (1888).

$[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ berechneten Äquivalenzvolumen ab (Tabelle XV).

Das I. Umschlagsvolumen: 0,78 ccm; berechnet für $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$: 0,789 ccm.

Das II. Umschlagsvolumen: 3,50 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$: 3,16 ccm.

Unter diesen Umständen befindet sich der Kupfer(I)komplex $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$, wie die entsprechenden Ammonium- und Kaliumverbindungen, in dem Umwandlungsintervall. Wird die Titrationstemperatur auf 0° C erniedrigt, so wird auch das zweite Umschlagsvolumen mit dem berechneten Äquivalenzvolumen in Übereinstimmung gebracht (Tabelle XVI).

Das I. Umschlagsvolumen: 1,10 ccm; berechnet für $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$: 1,08 ccm.

Das II. Umschlagsvolumen: 4,30 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$: 4,33 ccm.

Wenn auch das Vorhandensein der beiden Kupfer(I)thiosulfatkomplexe in den wässerigen Natriumthiosulfatlösungen durch die angeführten Titrationen festgestellt ist, sind die Versuche, diese Verbindungen zum Kristallisieren zu bringen, erfolglos geblieben.

Wird eine abgewogene Menge von

$$[Cu_2(S_2O_3)]Na \cdot 1^1/_2\, H_2O$$

mit dem nach der Gleichung:

$$2\,[CuS_2O_3]Na + Na_2S_2O_3 = [Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$$

Tabelle XV. 1,0622 g $[CuS_2O_3]Na\ 1^1/_2\ H_2O$ wurde mit einer 3,0 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0,5	—428	—377	44	0,25		
0,6	—377	—375	8	0,00		
0,7	—377	—378	8	0,00	30	
0,8	—393	—400	12	0,25	220	
0,9	—413	—416	12	0,00	160	Der Niederschlag löst sich, die Lösung färbt sich gelb
1,0	—424	—424	4	0,00	80	
1,2	—437	—438	8	0,25		
1,6	—452	—455	8	0,00		Es erscheint eine Trübung von nadelförmigen Kristallen
2,0	—466	—466	8	0,00		
2,4	—478	—478	8	0,00	30	
2,6	—484	—484	4	0,00	40	
2,8	—491	—492	4	0,25	50	
3,0	—501	—502	8	0,25	65	
3,2	—511	—515	12	0,00	100	
3,4	—529	—535	12	0,00	105	
3,6	—549	—556	12	0,00	95	Der Niederschlag löst sich; die Lösung färbt sich rotbraun
3,8	—570	—575	12	0,00	70	
4,0	—585	—589	8	0,25	50	
4,2	—596	—599	8	0,25		
4,6	—614					

Tabelle XVI. 1,3984 g $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\ H_2O$ wurden mit 3,0 m $Na_2S_2O_3$-Lösung bei 0° C titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0,6	—360	—380	16	0,25		
0,8	—386	—387	8	0,00	70	
1,0	—400	—401	8	0,25	110	Der Niederschlag löst sich; die Lösung wird gelblich
1,2	—414	—423	16	0,25	60	
1,4	—430	—435	12	0,25	30	
1,6	—438	—441	8	0,25		
2,0	—446	—451	12	0,00		
2,4	—454	—458	12	0,00		
2,8	—460	—462	8	0,25		
3,2	—464	—468	8	0,25		
3,4	—471	—472	8	0,25		
3,6	—475	—476	8	0,25	35	
3,8	—480	—483	8	0,25	75	
4,0	—490	—498	12	0,25	120	
4,2	—512	—522	12	0,25	130	
4,4	—537	—548	12	0,25	90	
4,6	—556	—566	12	0,25	65	
4,8	—573	—579	8	0,25		

berechneten Volumen einer 3 m $Na_2S_2O_3$-Lösung versetzt, so scheiden sich beim Konzentrieren keine Kristalle ab; die Lösung geht zuerst in eine zähe, braungelbe Flüssigkeit über, die beim Trocknen zu einer glasartigen Masse erstarrt. Wird der zu kristallisierenden Lösung Alkohol zugegeben, so fällt das erwartete Kupfer(I)salz nicht rein, sondern, wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, stark mit Natriumthiosulfat gemengt aus. Da das Aussehen der so abgeschiedenen Niederschläge von dem Alkoholzusatz abhängt, ist man dazu geneigt, dieselben als einheitliche Verbindungen aufzufassen, wenn sie auch Mischungen von $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$ und $Na_2S_2O_3$ vorstellen. In diesem Sinne sind die zahlreichen, von Jochum[21]) und Vortmann[22]) beschriebenen, sich von den Formeln:

$2\,Cu_2S_2O_3 \cdot 5\,Na_2S_2O_3$; $2\,Cu_2S_2O_3 \cdot 7\,Na_2S_2O_3$;
$Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3$; $Cu_2S_2O_3 \cdot 4\,Na_2S_2O_3$

ableitenden Hydrate zu deuten. Nur die von Vortmann[22]) angegebenen Hydrate:

$$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3;$$
$$Cu_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$$

schließen sich dem ersten potentiometrisch nachgewiesenen Kupfer(I)salz an.

Aus den Lösungen, welche die zur Bildung von $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ berechneten Mengen von $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O$ und (als 3,0 m-Lösung zugegeben) $Na_2S_2O_3$ enthalten, scheidet sich eine perlmutterglänzende, hygroskopische Kristallmasse ab, welche beim Absaugen in einen feuchten, der Analyse nicht zugänglichen Brei übergeht.

Da die Verbindungen $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$ und $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ sich nicht in festem Zustande darstellen lassen, konnten die entsprechenden Hydrate nicht bestimmt werden.

c) Die Verbindungsklasse

$$[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot 2\,NaX.$$

Titriert man eine mit mehr als 1 Teil Alkohol versetzte 3 m $Cu(NO_3)$-Lösung mit einer $Na_2S_2O_3$-Lösung von derselben Konzentration, so addiert $[CuS_2O_3]Na$ Natriumthiosulfat, um in einen kristallinischen Niederschlag überzugehen. Die Analyse zeigt, daß der so erhaltenen Verbindung die Formel $[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot 2\,NaNO_3$ zukommt.

Dieses Tripelsalz kann noch leichter auf potentiometrischem Wege nachgewiesen werden, indem man eine feste Mischung von

$$[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O \text{ und } NaNO_3,$$

in theoretischen Verhältnissen, mit 3,0 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert (Tabelle XVII).

Tabelle XVII.

1,0640 g $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O + 0{,}84$ g $NaNO_3$ wurde mit 3,0 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

V	E_i	E_f	t	$\frac{\Delta E}{\Delta t}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,5	—302	—204	28	0,25	155
0,7	—254	—235	16	0,25	215
0,9	—284	—278	16	0,25	175
1,1	—310	—313	12	0,25	100
1,3	—330	—333	12	0,00	310
1,5	—393	—395	8	0,00	170
1,7	—420	—429	12	0,00	165
1,9	—452	—462	12	0,25	275
2,1	—500	—517	20	0,25	200
2,3	—543	—557	16	0,25	125
2,5	—580	—582	8	0,00	85
2,7	—599	—599	12	0,00	
3,0	—616	—618	12	0,00	
4,0	—648	—650	8	0,00	

Das I. Umschlagsvolumen: 0,80 ccm; berechnet für $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$: 0,82 ccm.

Das II. Umschlagsvolumen: 1,40 ccm; benet für $]Cu(S_2O_3)_2]Na_2 \cdot 2\,NaNO_3$: 1,65 ccm.

Das III. Umschlagsvolumen: 2,00 ccm; berechnet für $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$: 3,30 ccm.

Zwischen den sich auf $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$ und $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ beziehenden Potentialsprüngen tritt ein der Verbindung $[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot 2\,NaNO_3$ entsprechender Potentialsprung auf.

Durch Konzentrieren der die theoretischen Mengen von $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O$, $NaNO_3$ und $Na_2S_2O_3$ enthaltenden Lösungen scheiden sich farblose, nadelförmige Kristalle ab, die sich bei der Analyse als $[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot 2\,NaNO_3$ erweisen.

	Gefunden	Berechnet
Cu Proz.:	12,36, 12,15	12,06
S Proz.:	24,46, 24,23, 24,58	24,35
Na Proz.:	21,43	21,83

Die anderen Verbindungen dieser Klasse konnten nach demselben Verfahren nicht erhalten werden. Eine Darstellungsmethode kann nur auf den Ergebnissen eines ausgedehnten Studiums der Löslichkeitsverhältnisse begründet werden.

II. Messungen an Konzentrationsketten.

Um die Besprechung der Meßergebnisse zu erleichtern, werden die Grundlagen der Methode kurz erwähnt. Für Einzelheiten sei auf die ausführlichen Angaben von Bodländer[23]) hingewiesen.

Da die Additionsreaktion (II) einen Gleichgewichtsvorgang vorstellt, erhält man, durch

[21]) Jochum, Dissert. (Berlin 1885).
[22]) Vortmann, Mh. Chem. **9**, 156 (1888).
[23]) Bodländer, Festschrift zum siebzigsten Geburtstag v. R. Dedekind (Braunschweig 1901), 162; Z. anorg. allg. Chem. **31**, 1 (1902).

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, die Gleichung:

$$[Cu^{\cdot}]^n\,[S_2O_3'']^m = K\,[D] \qquad (1)$$

wo $[Cu^{\cdot}]$ und $[S_2O_3'']$ die Gleichgewichtskonzentrationen der einfachen Ionen, dagegen $[D]$ und K die Konzentration und die Zerfallskonstante des komplexen Ions $[Cu^n(S_2O_3)^m]^{(2m-n)'}$ bedeuten. Die Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Additionsverbindung wird dadurch bestimmt, daß die Koeffizienten n und m aus elektrometrischen Messungen ermittelt werden. Es wurden zweckmäßig die elektromotorischen Kräfte E der Ketten folgender Art:

$$Cu/[Cu^{\cdot}]_1\left\{\begin{matrix}[S_2O_3'']_1\\ [D]_1\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}[S_2O_3'']_2\\ [D]_2\end{matrix}\right\}[Cu^{\cdot}]_2/Cu$$

gemessen. Bei 18° C hängen sie bekanntlich von den Konzentrationen $[Cu^{\cdot}]_1$ und $[Cu^{\cdot}]_2$ nach der Formel:

$$E = 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot}]_1}{[Cu^{\cdot}]_2} \qquad (2)$$

ab. Da das Kupfer(I)thiosulfat ($Cu_2S_2O_3$) nicht bekannt ist, wurden die Ketten durch Lösen von $[CuS_2O_3]Me$ oder $[Cu_2(S_2O_3)_3]Me_4$ (Me = Alkalimetall; NH_4, K, Na) in den entsprechenden Alkalithiosulfaten hergestellt. Wird (1) auf das sich in jedem Elektrodenraum einstellende Gleichgewicht angewandt, so ergibt sich nacheinander:

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_1^n[S_2O_3'']_1^m}{[D]_1} = \frac{[Cu^{\cdot}]_2^n[S_2O_3'']_2^m}{[D]_2} = K;$$

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_1^n}{[Cu^{\cdot}]_2^n} = \frac{[S_2O_3'']_2^m}{[S_2O_3'']_1^m} \cdot \frac{[D]_1}{[D]_2}.$$

Unter Berücksichtigung von (2) erhält man durch Logarithmieren der letzten Gleichung:

$$\frac{nE}{0{,}058} = m \log \frac{[S_2O_3'']_2}{[S_2O_3'']_1} + \log \frac{[D]_1}{[D]_2}. \qquad (3)$$

Um zu den für die Berechnung von m und n nötigen Gleichungen zu gelangen, werden zwei Arten von Konzentrationsketten hergestellt: in den sogenannten Ketten erster Art wird

$$\frac{[S_2O_3'']_2}{[S_2O_3'']_1},$$

in den Ketten zweiter Art wird

$$\frac{[D]_1}{[D]_2}$$

auf dem Wert eins gehalten. Aus (3) entspringen dann die wichtigen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{0{,}058}{E^{(I)}} \log \frac{[D]_1^{(I)}}{[D]_2^{(I)}} \quad \text{(Ketten I. Art)} \\ \frac{m}{n} &= \frac{E^{(II)}}{0{,}058 \log \dfrac{[S_2O_3'']_2^{(II)}}{[S_2O_3'']_1^{(II)}}} \quad \text{(Ketten II. Art)} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Die Ketten erster Art wurden so erhalten, daß in den beiden Elektrodenräumen dieselbe Menge Kupfer(I)salz in verschiedenen Volumen V_1 und V_2 derselben Alkalithiosulfatlösung aufgelöst wurde. Ist das komplexe Ion hinreichend beständig und die Thiosulfatlösung in Überschuß zugegeben, so gilt angenähert:

$$\frac{[D]_1^{(I)}}{[D]_2^{(I)}} = \frac{V_2}{V_1}. \qquad (4a)$$

Die Ketten zweiter Art sind aus den ersten hergestellt, indem der kleineren Lösungsmenge (V_1) Wasser zugesetzt wurde, bis in den beiden Elektrodenräumen die Lösungen dasselbe Volumen V_2 erreichen. Auf Grund derselben vereinfachenden Annahmen folgt:

$$\frac{[S_2O_3'']_2^{(II)}}{[S_2O_3'']_1^{(II)}} = \frac{V_2}{V_1}. \qquad (4b)$$

Führt man die aus (a) und (b) entnommenen Werte von

$$\frac{[D]_1^{(I)}}{[D]_2^{(I)}} \text{ und } \frac{[S_2O_3'']_2^{(II)}}{[S_2O_3'']_1^{(II)}}$$

in (4) ein, so gelangt man zu den endgültigen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} n &= \frac{0{,}058}{E^{(I)}} \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{(Ketten I. Art)} \\ \frac{m}{n} &= \frac{E^{(II)}}{0{,}058 \log \dfrac{V_2}{V_1}} \quad \text{(Ketten II. Art)} \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

die in bezug auf n und $\frac{m}{n}$ leicht zu lösen sind.

Die vorherigen Betrachtungen und die sich daraus ergebenden Gleichungen gelten nur bei der Bildung einer einzigen Additionsverbindung. Da, wie es oben bewiesen wurde, der Additionsvorgang (II) zu mehreren in der Lösung in Gleichgewicht befindlichen komplexen Kupfer(I)-thiosulfaten führt, so wird die Sachlage verwickelter. Dies kommt dadurch zum Vorschein, daß m und n keine konstanten, von den $Cu^{\cdot}$- und S_2O_3''-Konzentrationen unabhängigen Werte mehr behalten, sondern, je nach den von diesen Konzentrationen abhängenden Mengenverhältnissen der Komplexe stetig veränderliche Werte aufweisen, welche als Metallwerte von Koeffizienten der vorhandenen Verbindungen zu deuten sind. Werden nun die Konzentrationen der $Cu^{\cdot}$- und S_2O_3''-Ionen in den Elektrodenräumen vergrößert, so wird die Entstehung desjenigen komplexen Kupfer(I)thiosulfates begünstigt, dem der größte Wert von $\frac{m}{n}$ zukommt. Die bei wachsenden Konzentrationen erhaltenen Koeffizienten streben also den Werten zu, welche der gesättigten

Anlagerungsverbindung entsprechen. Aus den so angestellten Messungen an Konzentrationsketten kann man für unsere Aufgabe die Zusammensetzung nur desjenigen komplexen Kupfer(I)thiosulfates bestimmen, in dem das Additionsvermögen des Kupfer(I)atoms erschöpft ist.

Für die Herstellung der Ketten verwendete man die von Bodländer ausführlich beschriebene Apparatur. Als inertes Gas wurde Methan verwendet, welches vorher durch KM_nO_4- und Pyrogallollösung gewaschen wurde. Die Potentiale sind nach einer von der Physik.-technischen Reichsanstalt[24]) beschriebenen Methode bis auf 1 Millivolt genau gemessen. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer nach Lippmann.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Spalte gibt den Kupfergehalt (Atom-gramm/Liter) in dem Elektrodenraum mit dem kleinsten Volumen V_1 von Thiosulfatlösung an, während sich die zweite auf die molare Konzentration der verwendeten Thiosulfatlösung bezieht. Die anderen Größen der Tabellen (V_1, V_2, $E^{(I)}$, $E^{(II)}$ ...) haben die oben festgestellten Bedeutungen. Tabelle XVIII bezieht sich auf Ammoniumkupfer(I)thiosulfate. Für die Bereitung der Ketten wurde das Kupfer(I)salz $[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ benützt.

Wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, nimmt $\frac{m}{n}$ mit der Konzentration der $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung

Tabelle XVIII.

Kupfergehalt der Lösung	Konzentration der $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung	Ketten I. Art $\frac{V_2}{V_1}$	$E^{(I)}$	n	Ketten II. Art $E^{(II)}$	$\frac{m}{n}$
0,0010	0,0205	2	0,014	1,26	0,041	2,35
		3	0,021	1,31	0,063	2,28
		4	0,026	1,34	0,078	2,25
0,0010	0,0520	2	0,017	1,02	0,053	3,04
		3	0,024	1,15	0,085	3,11
		4	0,032	1,09	0,103	2,95
0,0010	0,1029	2	0,015	1,16	0,056	3,21
		3	0,023	1,20	0,088	3,18
		4	0,031	1,12	0,108	3,10
0,0050	0,5090	2	0,016	1,08	0,067	3,84
		3	0,026	1,06	0,106	3,83
		4	0,035	1,00	0,127	3,64
0,0100	1,0014	2	0,013	1,34	0,058	3,32
		3	0,021	1,31	0,097	3,55
		4	0,027	1,28	0,118	3,38

[24]) Z. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Z. **20**, 643 (1899); Lindek, Z. Instrumentenkunde **20**, 285 (1900); Physik. Z. **2**, 217 (1900/01); Bose, Physik. Z. **2**, 152 (1900/01).

zu, um, wie oben erörtert wurde, ein Maximum zu erreichen. Die Übereinstimmung zwischen diesem Maximum und dem der Verbindung

$$[Cu(S_2O_3)_3]\,(NH_4)_5$$

entsprechenden Grenzwert (3) kann um so mehr als zufriedenstellend angesehen werden, da die benutzten Gleichungen (5) wegen der kleinen Beständigkeit der Grenzverbindung und der hohen Konzentrationen der verwendeten Lösungen nur angenähert zutreffen.

Die bei den Lösungen von Kaliumkupfer(I)-thiosulfaten ausgeführten Messungen sind in der Tabelle XIX zusammengestellt. Als Ausgangsstoff für die Herstellung der Ketten fand das weiß-kristallinische Kupfer(I)salz

$$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$$

Verwendung. In allen Hinsichten sind die Ergebnisse den oben mit Ammoniumthiosulfat erhaltenen identisch; der Grenzverbindung kommt also dieselbe Formel: $[Cu(S_2O_3)_3]K_5$ zu.

Tabelle XIX.

Kupfergehalt der Lösung	Konzentration der $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung	Ketten I. Art $\frac{V_2}{V_1}$	$E^{(I)}$	n	Ketten II. Art $E^{(II)}$	$\frac{m}{n}$
0,0010	0,0502	2	0,015	1,16	0,045	2,58
		3	0,023	1,20	0,075	2,71
		4	0,034	1,02	0,099	2,84
0,0010	0,1024	2	0,018	0,97	0,056	3,21
		3	0,024	1,13	0,082	2,96
		4	0,033	1,05	0,107	3,07
0,0020	0,2151	2	0,018	0,97	0,064	3,67
		3	0,026	1,05	0,097	3,50
		4	0,033	1,05	0,120	3,44
0,0050	0,5375	2	0,017	1,02	0,065	3,73
		3	0,025	1,10	0,109	3,94
		4	0,033	1,05	0,124	3,56
0,0100	1,1112	2	0,015	1,16	0,067	3,84
		3	0,025	1,10	0,109	3,94
		4	0,032	1,09	0,134	3,84

In der Tabelle XX sind die Meßergebnisse wiedergegeben, die an Ketten erhalten wurden, welche aus dem Kupfer(I)salz $[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2H_2O$ und den $Na_2S_2O_3$-Lösungen hergestellt sind.

Da man das gesättigte Natriumkupfer(I)thiosulfat $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ nicht darstellen konnte, so kommt dem Nachweis seines Vorhandenseins, nach der Methode von Bodländer, eine besondere Bedeutung zu, indem die aus der potentiometrischen Titration folgenden Schlüsse in dieser Weise geprüft werden. Aus den angeführten Ergebnissen sieht man, daß auch diesmal $\frac{m}{n}$ denselben

Tabelle XX.

Kupfergehalt der Lösung	Konzentration der $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösung	$\frac{V_2}{V_1}$	Ketten I. Art $E^{(I)}$	Ketten I. Art n	Ketten II. Art $E^{(II)}$	Ketten II. Art $\frac{m}{n}$
0,0010	0,1053	2	0,019	0,92	0,057	3,27
		3	0,027	1,02	0,078	2,82
		4	0,032	1,08	0,088	2,52
0,0020	0,2113	2	0,018	0,97	0,057	3,27
		3	0,027	1,02	0,087	3,14
		4	0,032	1,08	0,110	3,15
0,0020	0,5306	2	0,017	1,02	0,063	3,61
		3	0,026	1,05	0,094	3,39
		4	0,032	1,09	0,115	3,27
0,0100	1,0897	2	0,016	1,08	0,064	3,67
		3	0,026	1,05	0,102	3,68
		4	0,032	1,09	0,119	3,38

Grenzwert wie oben erreicht, was auf dieselbe Grenzverbindung $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ hinweist. Dadurch werden die Angaben der potentiometrischen Titrationen vollkommen bestätigt und die Existenz der Verbindung $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ sichergestellt.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung kann mit folgenden Hauptergebnissen geschlossen werden:

1. In mäßig konzentrierten (bis 1,0 m) Lösungen verläuft die Oxydation von Thiosulfaten durch Kupfer(II)salze nach der Gleichung (I):

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + S_4O_6'' \qquad (I)$$

indem sich ausschließlich Tetrathionat bildet. In hochkonzentrierten (3,0—6,0 m) Lösungen aber wird der Oxy-Reduktionsvorgang verwickelter, wobei auch andere Schwefelverbindungen (SO_3'', SO_4'') entstehen können.

2. Je nach den verwendeten Thiosulfaten führt der Additionsvorgang (II):

$$n\,Cu^{\cdot} + m\,S_2O_3'' \rightleftarrows [Cu_n(S_2O_3)_m]^{(2m-n)'} \qquad (II)$$

zu folgenden komplexen Kupfer(I)thiosulfaten:

—	—	$[Cu_7(S_2O_3)_6]Na_5 \cdot 8\,H_2O$
$[CuS_2O_3]NH_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$	$[CuS_2O_3]K \cdot H_2O$	$[CuS_2O_3]Na \cdot 1^1/_2\,H_2O$
$[Cu_2(S_2O_3)_3](NH_4)_4 \cdot 2\,H_2O$	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot 2\,H_2O$	$[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4 \cdot x\,H_2O$
	$[Cu_2(S_2O_3)_3]K_4 \cdot H_2O$	
$[Cu(S_2O_3)_3](NH_4)_5 \cdot 4\,H_2O$	$[Cu(S_2O_3)_3]K_5 \cdot 3\,H_2O$	$[Cu(S_2O_3)_3]Na_5 \cdot x\,H_2O$.

Sieht man von dem ersten Natriumsalz ab, so können sämtliche Kupfer(I)thiosulfate auf drei Grundformeln:

$[CuS_2O_3]Me$; $[Cu_2(S_2O_3)_3]Me_4$; $[Cu(S_2O_3)_3]Me_5$

bezogen werden. Die gesättigten Anlagerungsverbindungen $[Cu(S_2O_3)_3]Me_5$ wurden zuerst durch vorliegende Untersuchung hergestellt bzw. nachgewiesen.

Da sich die Natriumsalze $[Cu_2(S_2O_3)_3]Na_4$ und $[Cu(S_2O_3)_3]Na_5$ aus Lösungen nicht abscheiden lassen, konnte ihr Hydratationszustand nicht bestimmt werden.

Die Natriumkupferthiosulfate reihen sich denselben Grundformeln wie die entsprechenden Ammonium- und Kaliumverbindungen an. Daher sind die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Natriumkupfer(I)thiosulfate nicht als echte chemische Verbindungen, sondern als mechanische Mischungen aufzufassen.

3. Das Tetrathionat-ion erwies sich wenig geeignet, das Thiosulfat-ion zu ersetzen, um gemischte Thiosulfat-Tetrathionatkomplexe entstehen zu lassen. In einem einzigen Falle, bei der Ausführung der Reaktion mit $K_2S_2O_3$-Lösung, ist man berechtigt, diesen Vorgang als wahrscheinlich anzusehen.

4. Außerdem wurde die von Rosenheim und Steinhäuser beschriebene Verbindungsreihe $[Cu(S_2O_3)_4]\,(NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4X$ (X = Cl, Br, J, SCN) um die Verbindungen:

$$]Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4NO_3;$$
$$[Cu(S_2O_3)_4](NH_4)_7 \cdot 2\,NH_4\,ClO_3$$

bereichert. Es gelang uns auch, je ein sich von dem Kalium- und Natriumthiosulfat ableitendes Tripelsalz:

$$[Cu(S_2O_3)_4]K_7 \cdot 2\,KNO_3;$$
$$[Cu(S_2O_3)_2]Na_3 \cdot 2\,NaNO_3$$

darzustellen. Während sich das erste den entsprechenden Ammoniumverbindungen anschließt, weist das Natriumsalz eine abweichende Formel auf.

Aus dem Biochemischen Institut der Reichsuniversität Leiden-Holland (Leiter: Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong).

Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. III.

a) Sphingomyelin.
b) Stellung des Rubidiums und Cäsiums in der Wirkungsreihe der Alkalikationen.

*Von H. G. Bungenberg de Jong, L. Teunissen-van Zijp und P. H. Teunissen (Leiden, Holland).**)

(Eingegangen am 22. April 1940)

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, zu den früheren Mitteilungen dieser Reihe[1]) einige Ergänzungen zu geben, und zwar soll zunächst über die Ergebnisse an einem weiteren Phosphatid, dem Sphingomyelin berichtet und weiter die Reihenfolge der Umladungskonzentrationen der Alkalikationen durch die bisher nicht mituntersuchten Ionen Rubidium und Cäsium erweitert werden.

2. Methodik.

Bezüglich der Methodik, die übrigens in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben wurde, sei kurz mitgeteilt, daß als Maßstab der relativen Wirkungsstärke verschiedener Ionen auf ein gegebenes Biokolloid die Folge der Umladungskonzentrationen dient.

Die Logarithmen der Umladungskonzentrationen werden aus einer graphischen Darstellung, in der die gemessenen Elektrophoresegeschwindigkeiten als Funktion der Logarithmen der Elektrolytkonzentration eingetragen sind, durch Interpolation ermittelt.

Bezüglich der verwendeten Küvetten zur mikroskopischen Bestimmung der Elektrophoresegeschwindigkeit sei auf die I. Mitteilung dieser Reihe verwiesen.

Das wichtigste Ergebnis der II. Mitteilung war, daß die Reihenfolge der Umladungskonzentrationen für Biokolloide gleicher ionogener Gruppe ungefähr gleich bleibt, während Kolloide mit Phosphat-, Karboxyl- und Sulfatgruppen unter sich ausgesprochene Unterschiede zeigen. Bezüglich der theoretischen Deutung verweisen wir auf die II. Mitteilung.

3. Ergebnisse an einem gut gereinigten Sphingomyelinpräparat.

In der II. Mitteilung zeigten wir, daß die Umladungsreihenfolgen bei Hefenukleinat, bei zwei Phosphatiden pflanzlichen Ursprungs und bei Eilezithin miteinander verwandt sind. Wir faßten diese Gruppe daher unter der Bezeichnung: Phosphatkolloide zusammen.

Der eine von uns[2]) hatte später Gelegenheit, ein weiteres Phosphatid, Sphingomyelin, in erheblichem Reinheitsgrad herzustellen. Hiermit war es möglich geworden, die Frage, ob sich das Umladungsverhalten des Sphingomyelins erwartungsgemäß dem der früher untersuchten Phosphatide anschließt, experimentell zu beantworten.

a) Darstellung[3]). 2 kg gemahlene Rinderhirne werden zur Entfernung von Wasser, Fett, Cholesterin und Glyzerinphosphatiden nacheinander mit Azeton und Äther extrahiert, die im Hirnrückstand verbleibenden Cerebroside und Sphingomyeline anschließend mit Pyridin. Die Cerebroside lösen sich bei Zimmertemperatur in Pyridin ziemlich gut, die Sphingomyeline hingegen schlecht, besser jedoch bei ca. 50° C. Dieser Unterschied ermöglicht eine rohe Trennung in zwei Fraktionen. Der Hirnrückstand wird mit Pyridin auf 50° C erwärmt und nach Abkühlen filtriert. Das Filtrat enthält in der Hauptsache Cerebroside, die nach Abdestillieren des Pyridins unter vermindertem Druck bis zum Verbleib eines sehr kleinen Volumens mit Azeton niedergeschlagen werden. Nach drei derartigen Extraktionen wurden von nun an die Pyridinextrakte warm filtriert und beim Abkühlen derselben sphingomyelinreiche Fraktionen als Niederschlag erhalten. Nach Abfiltrieren derselben kann das Filtrat erneut zur Extraktion verwendet werden.

*) *Wegen der Zeitverhältnisse ist die Korrektur nur von der Redaktion gelesen worden.*

[1]) Diese und zwei weitere Mitteilungen schließen sich den bereits veröffentlichten Arbeiten: „Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte I und II" (Kolloid-Beih. **47**, 254, 1938) und **48**, 33, 1938) an. Da auch amphotere Biokolloide (Phosphatide und Eiweiße) mit in Betracht gezogen werden, halten wir den obengenannten Titel für geeigneter.

[2]) Diese Untersuchungen wurden in der chemischen Abteilung des Pathologischen Institutes der Reichsuniversität Leiden, Leiter: Prof. Dr. G. O. E. Lignac, ermöglicht. P. H. Teunissen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 863 (1938).

[3]) H. Thierfelder und E. Klenk, Chemie der Cerebroside und Phosphatide (Berlin 1930).

Auf diese Weise wurden zwei Fraktionen erhalten:

1. Die Cerebrosidfraktion mit 17 g, enthaltend 0,66 Proz. P (da Sphingomyeline etwa 4 Proz. Phosphor enthalten, bedeuten 0,66 Proz. P rund 16 Proz. Sphingomyeline und 84 Proz. Cerebroside) und
2. Die vereinigte Sphingomyelinfraktion mit 12 g, die rund 2 Proz. P enthält (diese Fraktion besteht also rund zur Hälfte aus Sphingomyelin).

b) Reinigung der Sphingomyelinfraktion. Nach Umkristallisieren aus Eisessig wurden etwa 4 g Substanz erhalten, die 3,2 Proz. Phosphor, d. h. 80 Proz. Sphingomyelin enthielten. Die letzte Reinigung erfolgte nach Merz[4]) durch Abscheiden der Sphingomyeline als Doppelverbindung mit Kadmiumchlorid. Nach Zerlegen dieser Verbindung und Entfernung des Kadmiumchlorides wurden ungefähr 2 g eines weißen Pulvers erhalten, das nach der folgenden Analyse reines Sphingomyelin darstellt.

Analyse:		Berechnet für:	P	N
	Proz.		Proz.	Proz.
P	3,90 3,86	Lignoceryl-sphingomyelin	3,73	3,36
N	3,54 3,50	Nervonyl-sphingomyelin	3,74	3,37
P:N = 1:2,0		Stearyl-sphingomyelin	4,15	3,74

wurde die Substanz im Mörser mit wenig Wasser zu einer Paste verrieben, anschließend mit Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht und auf diese Weise eine sehr feine Suspension erhalten. Von dieser wurde bei verschiedenen Salzkonzentrationen die Elektrophoresegeschwindigkeit gemessen. Zu diesem Zweck wurden 3 ccm der 0,2proz. Suspension zu 47 ccm Wasser + Salzlösung zugefügt. Meist wurden Chloride, lediglich Pb, UO_2, Ce, La als Nitrate verwendet. Nach dem unter 2. genannten graphischen Verfahren wurden die in Tabelle I zusammengestellten Resultate erhalten.

Tabelle I.

Salz	Logarithmus der Umladungskonzentration
Uranyl	$0{,}89^{-7}$
Cerium	$0{,}13^{-6}$
Lanthan	$0{,}23^{-6}$
Hexamincobalti („Luteo")	$0{,}90^{-5}$
Blei	$0{,}90^{-5}$
Kalzium	$0{,}90^{-4}$
Magnesium	$0{,}50^{-3}$
Strontium	$0{,}04^{-2}$
Barium	$0{,}17^{-2}$
Lithium	$0{,}43^{-1}$
Natrium	0,45
Kalium	(1,10) durch Extrapolation graphisch ermittelt

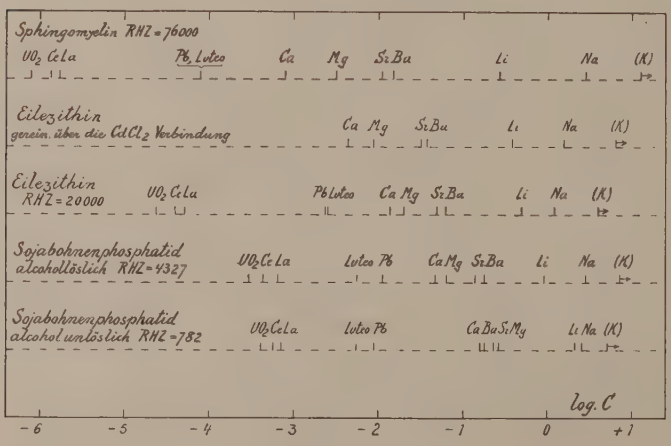


Fig. 1

c) Bestimmung der Reihenfolge der Umladungskonzentrationen. Anfangs wurde versucht, durch Ausgießen einer alkoholischen Lösung in dünnem Strahl in Wasser ein Sphingomyelinsol zu bereiten. Dabei schied sich dieses jedoch in Form grober Flocken ab. Schließlich

In der obersten horizontalen Reihe von Fig. 1 sind diese Ergebnisse eingetragen[5]). In den folgenden horizontalen Reihen sind die mit denselben Ionen erhaltenen Resultate für vier weitere Phosphatidpräparate (unter Benutzung der Daten von Mitteilung II vergleichsweise angegeben.) Wie für das Sphingomyelin als Phosphatidkolloid zu erwarten, ist die Reihenfolge der untersuchten Kationen genau die gleiche wie für Eilezithin.

Überhaupt bilden diese Phosphatide eine eng zusammengehörige Gruppe und nur an einer Stelle (alkoholunlös-

[4]) W. Merz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **193**, 59 (1930).

[5]) In Fig. 1 stehen die Symbole für Kalium zwischen Klammern. Alle Umladungskonzentrationen für KCl liegen höher als die der gesättigten Lösung und sind daher nur durch Extrapolation abzuschätzen. Die gezeichneten senkrechten Striche geben, falls die Kurven nicht weiter abbiegen, jeweils den niedrigsten Wert dieser Extrapolation an. Bei Abbiegen der Kurven liegen diese Konzentrationen noch höher, was in der Figur durch Pfeile nach rechts angedeutet wird.

liches Sojabohnenphosphatid) zeigt sich in der Gruppe der Erdalkalikationen eine etwas abweichende Reihenfolge der Kationen.

d) Bestimmung der reziproken Hexolzahl. Wie aus Abschnitt IV der I. Mitteilung zu entnehmen ist, ist die Bestimmung der reziproken Hexolzahl („R.H.Z.") ein empfindliches Hilfsmittel zur Bestimmung des Reinheitsgrades einer Substanz.

Sphingomyelin, ein Ampholyt mit an sich starken ionogenen Gruppen (Phosphat und Cholin), sollte in neutraler Lösung nur als Zwitterion vorliegen, d. h. eine Elektrophoresegeschwindigkeit von Null aufweisen. Da Sphingomyelin jedoch ausgesprochen negativ geladen ist, muß es noch stets mit einer negativen Komponente verunreinigt sein. Es ist naheliegend, daß es sich dabei um die entsprechende Phosphatidsäure handelt. Die Methode der Bestimmung der R.H.Z. ermöglicht die Bestimmung des Reinheitsgrades. Auf diese Weise erhält man ein „Äquivalentgewicht", das dem Gemisch des Sphingomyelins mit der negativ geladenen Verunreinigung entspricht. Aus dieser Zahl und dem bekannten Molekulargewicht des Sphingomyelins läßt sich der Reinheitsgrad berechnen.

Wie aus Tabelle II ersichtlich, errechnet sich aus den experimentellen Daten der Spalten 1 und 2 für Sphingomyelin eine R.H.Z. von 76000.

Tabelle II. Sphingomyelin.

Kolloidkonzentration	Umlad.-konzentr. Hexolnitrat	Berechn. Gleichgewichtskonz.	Konz.-verlust durch Anheftg.	Reziproke Hexolzahl
0,0061 %	$18{,}7\,10^{-6}$ N		$0{,}8\,10^{-6}$ N	76000
0,0122 %	$19{,}5\,10^{-6}$ N	$17{,}9\,10^{-6}$ N	$1{,}6\,10^{-6}$ N	76000
0,0183 %	$20{,}3\,10^{-6}$ N		$2{,}4\,10^{-6}$ N	76000

Wäre das Sphingomyelin absolut rein, so müßte eine unendlich große R.H.Z. gefunden werden. Analog Mitteilung I für Eilezithin errechnet, müßte Sphingomyelin auf 189 Molekel der reinen Verbindung eine Molekel Phosphatidsäure, d. h. eine Verunreinigung von nahezu $^1/_2$ Proz. enthalten. Das Verhältnis P : N = 1 : 2 für reines Sphingomyelin würde sich durch diesen Phosphatidsäuregehalt auf 1 : 1,995 abändern, was innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt.

c) Zusammenhang zwischen der Größe der Umladungskonzentrationen und der Ladungsdichte. Wir wiesen bereits in Mitteilung II darauf hin, daß die Umladungskonzentrationen eines Kations bei vergleichbaren Biokolloiden im allgemeinen um so höher werden, je größer die Ladungsdichte, d. h. je kleiner die R.H.Z. des Biokolloides ist. Dieser Zusammenhang kommt in den Fig. 9, 10 und 11 der Mitt. II innerhalb der Gruppe der Phosphatide, jedenfalls für die polyvalenten Kationen und Li schön zum Ausdruck. Die entsprechenden R.H.Z. betragen nach Mitteilung I, S. 310, für Sojabohnenphosphatid alkoholunlöslich 782, für Sojabohnenphosphatid alkohollöslich 4327 und für Eilezithin 20000, woraus der genannte Zusammenhang in den erwähnten Figuren 9, 10 und 11, aber auch in Fig. 1 dieser Mitteilung ersichtlich ist. Die Ergebnisse an Sphingomyelin sind mit dieser Regel im Einklang. Unser Präparat (mit R.H.Z. 76000) ist weniger ladungsdicht als das seinerzeit verwendete Eilezithinpräparat (R.H.Z. 20000). Damit übereinstimmend liegen die Umladungskonzentrationen für Sphingomyelin bei niedrigeren Werten als für Eilezithin (vgl. Fig. 1). Auch hier wird gefunden, daß die genannte Regel für Na und K nicht zutrifft.

In der zweiten horizontalen Zeile von Fig. 1 sind die Ergebnisse an einem über die $CdCl_2$-Verbindung gereinigten Eilezithin (Mitteilung II, S. 41) eingetragen. Es wurden lediglich die hier eingezeichneten 7 Ionen untersucht und eine R.H.Z. nicht bestimmt. Da die Umladungskonzentrationen für Ca, Mg, Sr, Ba und Li niedriger sind wie für Eilezithin mit einer R.H.Z. von 20000, dagegen höher wie für Sphingomyelin mit 76000 ist hier eine Mittelstellung der R.H.Z. anzunehmen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch der I.E.P. der Phosphatidpräparate engstens mit der R.H.Z. zusammenhängt, und zwar liegt der I.E.P. bei um so höherem p_H-Wert, je höher die R.H.Z. ist.

B. Stellung des Rubidiums und Cäsiums in der Wirkungsreihe der Alkalikationen.

In der II. Mitteilung wurde bei Bestimmung der Umladungskonzentrationen von Phosphat-, Karboxyl- und Sulfatkolloiden mit Alkaliionen lediglich Li, Na und K verwendet. Dabei zeigte sich, falls die ionogene Gruppe des Biokolloides besser polarisierbar ist als das Wassermolekül, eine Reihenfolge: Li < Na < K. Dies ist bei den Phosphatkolloiden und den Seifen unter den Karboxylkolloiden der Fall. Bei einer ionogenen Gruppe, die weniger polarisierbar wie das Wassermolekül ist, wird die Reihe umgekehrt sein, also: K < Na < Li wie bei den Sulfatkolloiden. Diese Untersuchungen wurden nun an zwei Phosphat-

kolloiden, einem Sulfatkolloid und dem zu den typisch hydrophilen Karboxylkolloiden gehörigen Natriumpektinat mit der vollständigen Reihe der fünf als Chloride vorliegenden Alkalikationen wiederholt. Außerdem wurde auch noch das Ammoniumkation mituntersucht, obwohl sich dieses Ion wegen seiner Struktur theoretisch nicht völlig den Alkaliionen anschließt.

Bezüglich der verwendeten Kolloidpräparate und die Bereitung der Sole sei auf Mitteilung I hingewiesen.

1. Kolloid mit Sulfatgruppe: Na-Agar.

Bei den einwertigen Ionen ist die Löslichkeit der Salze zum Erreichen der Umladung nicht genügend, wie jedoch aus Fig. 2 ersichtlich, ist

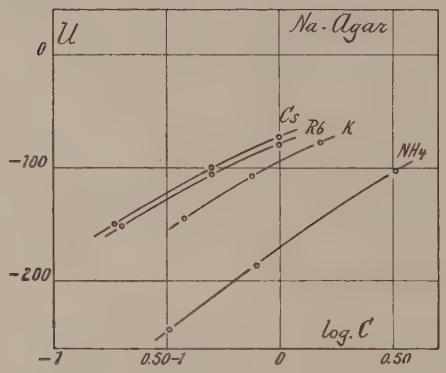


Fig. 2

die Reihenfolge der Kurven ein Maßstab für die Wirkungsstärke der Ionen, da diese Kurven ungefähr parallel verlaufen.

Die Reihenfolge ist somit:

$$Cs < Rb < K < NH_4$$

Da, wie wir bereits wußten, die Umladungskonzentrationen mit Na und Li gleichfalls nicht zu erreichen sind, wurden mit den genannten Ionen keine Messungen mehr ausgeführt. Aus der II. Mitteilung ist uns die Reihenfolge ja wie folgt bekannt:

$$K < Na < Li,$$

so daß die vollständige Reihe der Alkalikationen lautet:

$$Cs < Rb < K < Na < Li.$$

Dieses Ergebnis befindet sich in vollständiger Übereinstimmung mit unserer Erwartung. Wir haben in der II. Mitteilung ausführlich klargelegt, daß, falls die ionogene Gruppe (in dem vorliegenden Fall die Sulfatgruppe) weniger polarisierbar ist wie das Wassermolekül, die Ionen mit größerem Polarisierungsvermögen, also die kleinvolumigen Ionen, das Wasser stärker polarisieren. Demzufolge werden diese schwerer an das Kolloid gebunden, so daß die Umladungskonzentration um so höher wird, je kleiner das Ion ist.

2. Kolloid mit Karboxylgruppe: Na-Pektinat.

Tabelle III zeigt die Zusammenstellung unserer Ergebnisse für Na-Pektinat.

Tabelle III.

Salz	Logarithmus der Umladungskonzentration
Cäsium	$0{,}74^{-1}$
Rubidium	$0{,}98^{-1}$
Kalium	0,10
Natrium[6])	0,27
Ammonium	0,30
Lithium[6])	0,46

Die Reihenfolge entspricht also der der Sulfatkolloide. Die Polarisierbarkeit der Karboxylgruppe der hydrophilen Vertreter dieser Kolloide ist im Gegensatz zu der der Seifen nur sehr wenig größer wie die des Wassers. Hat ein Ion ein großes Polarisierungsvermögen wie z. B. Zn, Cd, Cu, so kann die Polarisationsenergie für die Größe der Umladungskonzentration dennoch von ausschlaggebender Bedeutung sein. Hat das Ion jedoch ein sehr geringes Polarisierungsvermögen, wie z. B. die Alkaliionen, so spielt die Polarisationsenergie nur eine untergeordnete Rolle und das Ion wird um so schwerer angeheftet, je stärker es hydratisiert, d. h. je kleiner es ist.

Dementsprechend ist die zu erwartende Reihe zunehmender Umladungskonzentrationen:

$$Cs < Rb < K < Na < Li.$$

Die Ergebnisse von Tabelle III stimmen, wie Fig. 3 zeigt, mit unserer Erwartung überein.

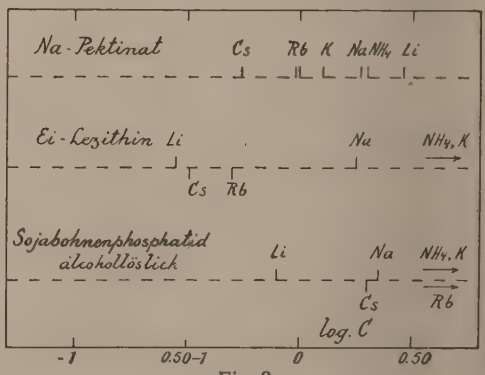


Fig. 3

[6]) Siehe Mitteilung II.

3. Kolloide mit Phosphatgruppe: Ei-Lezithin und Sojabohnenphosphatid, alkohollöslich.

In Tabelle IV und Fig. 3 sind unsere an Eilezithin bzw. alkohollöslichem Sojabohnenphosphatid erhaltenen Ergebnisse (Logarithmen der Umladungskonzentrationen) zusammengestellt.

Tabelle IV.

a) Ei-Lezithin.

Li	Cs	Rb	Na	NH_4	K
0,45—1	0,5—1	0,70—1	0,25	noch höher liegend, also nicht zu erreichen	

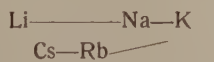
b) Sojabohnenphosphatid, alkohollöslich[7]).

Li	Cs	Na	NH_4	Rb	K
0,90—1	(0,30)	0,35	nicht zu erreichen		

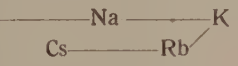
Man findet also die Reihenfolgen zunehmender Umladungskonzentrationen:

$$Li < Cs < Rb < Na < K \text{ und}$$
$$Li < Cs < Na < Rb < K,$$

die zunächst einen verwirrenden Eindruck machen. Sie werden jedoch einer einfachen Deutung zugänglich, sobald sie wie folgt geschrieben werden:



und



Der Einfluß der Polarisationsenergie auf die Umladungskonzentration zeigt sich hier völlig erwartungsgemäß. Die Phosphatgruppe ist besser polarisierbar wie das Wassermolekül, so daß die kleinsten Ionen mit dem größten Polarisierungsvermögen stärker angeheftet werden und somit bei einer niedrigeren Konzentration wie die größeren umladen. Demzufolge beginnt also die Reihe mit

$$Li < Na < K.$$

Die sehr großen Cs- und Rb-Ionen haben jedoch wegen ihrer Größe eine zu schwache Feldstärke, um noch polarisierend wirken zu können. Für diese Ionen wird daher die Reihenfolge durch die Hydratation bestimmt und demensprechend wie bei den Sulfatkolloiden:

$$Cs < Rb < K$$

erhalten.

Der große Einfluß der Polarisationsenergie verursacht also hier eine teilweise Umkehr in der Reihenfolge der Alkaliionen. Dieser Auffassung zufolge haben Vertauschungen der einzeilig notierten Ionen untereinander, wie oben mit Na und Rb, keine wesentliche Bedeutung.

Zusammenfassung.

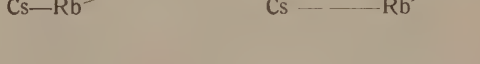
1. An einem gut gereinigten Sphingomyelinpräparat (R.H.Z. = 76000) wurde die Reihenfolge der Umladungskonzentrationen für eine Anzahl von Kationen bestimmt. Wie zu erwarten, stimmen die Ergebnisse mit dem Verhalten eines Phosphatkolloides überein. Die Reihenfolge ist sogar mit der des Ei-Lezithins identisch.

2. Innerhalb der Gruppe der Phosphatide liegen im allgemeinen die Umladungskonzentrationen, ausgenommen für Na und K, um so niedriger, je höher mit zunehmendem Reinheitsgrad des Präparates der Wert der reziproken Hexolzahl ist.

3. Die Reihenfolge der fünf Alkalikationen wurde an einigen negativen Kolloiden mit Sulfat-, Karboxyl- und Phosphatgruppen bestimmt. Dabei ergab sich für:

Na-Agar: $Cs < Rb < K < Na < Li$ (Sulfatkolloid)
Na-Pektinat: $Cs < Rb < K < Na < Li$ (Karboxylkolloid)
Eilezithin: $Li < Cs < Rb < Na < K$
Sojabohnenphosphatid: $Li < Cs < Na < Rb < K$
(Phosphatkolloide)

4. Die für Sulfat- und Karboxylkolloide gefundenen Reihenfolgen sind erwartungsgemäß, und die Reihenfolgen der Phosphatkolloide sind einer einfachen theoretischen Deutung ebenfalls zugänglich, wenn sie, wie folgt, geschrieben werden:



[7]) Der Zahlenwert für Cs wurde durch Extrapolation geschätzt und ist daher in der zweiten Dezimale um einige Einheiten unsicher. Die Reihenfolge für K und Rb läßt sich nicht mit Sicherheit angeben; auf Grund des bekannten Teiles der beiden Kurven halten wir uns jedoch für berechtigt, die Reihenfolge $Rb < K$ für wahrscheinlicher wie $K < Rb$ anzunehmen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. A. Thiel).

Über die Vorstellungen von dem Zustandekommen des osmotischen Druckes.

Von A. Thiel (Marburg). (Eingegangen am 16. Mai 1940)

Vor kurzem hat W. V. Metcalf[1]) die bisher vertretenen Ansichten über das Wesen der Osmose und des osmotischen Druckes einer kritischen Betrachtung unterzogen, für nicht ausreichend oder sogar unrichtig erklärt und dafür eine neue Vorstellung entwickelt, die eine Art von Kombination älterer Anschauungen darstellt und vom Verfasser als „Druckgleichgewichtstheorie" bezeichnet wird. Ich möchte auf diese neue Vorstellung hier nicht näher eingehen, muß aber doch bemerken, daß sie Größen benutzt, die m. W. wenigstens zum Teil nicht experimentell faßbar sind, und daß sie daher m. E. nicht imstande ist, eine unmittelbar einleuchtende, insbesondere didaktisch verwertbare „kinetische Deutung" des osmotischen Druckes zu vermitteln.

Ich halte die Vorstellung von Metcalf aber auch für unnötig. Denn wenn man die von mir entwickelte[2]) Anschauung richtig anwendet, kann man sich auf Größen, die experimentell bestimmbar sind, beschränken: man kommt mit der bekannten Tatsache der Dampfdruckerniedrigung gemäß den Sätzen von Raoult völlig aus, und gründet so die Theorie des osmotischen Druckes auf ein eindeutiges, jederzeit leicht demonstrierbares Phänomen.

Die Bedenken von Metcalf gegen die von mir vertretene Anschauung sind durch Mißverständnisse hervorgerufen, die ich nachstehend klarstelle.

Das Wesentliche meiner Auffassung vom Zustandekommen des osmotischen Druckes läßt sich in Kürze folgendermaßen präzisieren.

Die halbdurchlässige Membran an der Grenze zwischen Lösung und Lösungsmittel verhindert eine Bewegung des Lösungsmittels als homogene Flüssigkeit. Das ergibt sich klar aus der Tatsache, daß für die osmotische Flüssigkeitsbewegung nicht die Differenz der hydrostatischen Drucke, sondern ausschließlich diejenige der Dampfdrucke maßgebend ist. Der Übertritt des Lösungsmittels zur Lösung durch die Membran hindurch erfolgt also durch eine Art von isothermer Destillation, d. h. in der Membran befindet sich das Lösungsmittel in molekularer Dispersion, analog dem Zustande als Dampf oder als gelöster Stoff, jedenfalls in einer wesentlich verdünnteren Form als im Zustande der homogenen Flüssigkeit. Daher ist die Membran (samt dem darin dispers enthaltenen Lösungsmittel) sowohl gegenüber dem reinen Lösungsmittel als auch gegenüber der Lösung als Phasentrennschicht anzusprechen, in der die Eigenschaften eine sprunghafte Verschiedenheit gegenüber den getrennten Phasen zeigen. Aus dieser Auffassung heraus ergibt sich, wie weiter unten noch näher erläutert wird, zwangsläufig, daß von einer Betätigung thermischen Druckes (Diffusionsdruckes) der gelösten Substanz gegenüber der Membran, die für sie (im Idealfalle) völlig unpassierbar ist, keine Rede sein kann. Die Osmose und die Entstehung des osmotischen Druckes ist demnach ausschließlich eine Angelegenheit der Dampfdrucke von Lösung und reinem Lösungsmittel.

Für die osmotischen Erscheinungen ergibt sich nach der vorstehenden Auffassung folgendes Bild.

Bringt man eine Lösung unter Zwischenschaltung einer halbdurchlässigen Membran mit reinem Lösungsmittel in Berührung, so tritt Lösungsmittel in molekulardisperser Form in die Membran ein und passiert sie entsprechend dem Dampfdruckgefälle, d. h. in der Richtung vom reinen Lösungsmittel zur Lösung. Die dadurch entstehende Volumvermehrung der letzteren führt zu einer Drucksteigerung auf der Lösungsseite entweder infolge Steigens der Flüssigkeitssäule in einer offenen Zelle oder infolge der Entstehung von Zellturgor in einer geschlossenen Zelle. Diese Drucksteigerung (Pressung) bewirkt eine Erhöhung des Dampfdruckes auf der Seite der Lösung. Die Osmose schreitet so lange fort, bis der Dampfdruck der Lösung den Wert des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur erreicht hat; dann herrscht auch osmotisches Gleichgewicht, d. h. die isotherme Destillation durch die Membran ist zum Stillstand gekommen. Der sich hierbei einstellende Gleichgewichtsdruck auf der Seite der Lösung heißt osmotischer Druck der Lösung. Steigert man diesen Druck künstlich weiter, so tritt umgekehrt wieder Lösungsmittel aus der Lösung aus und passiert die Membran in rückläufiger Richtung.

[1]) W. V. Metcalf, Kolloid-Z. **90**, 11 (1940).
[2]) A. Thiel, Z. physik. Chem. Abt. A **178**, 374; **180**, 314 (1937); vgl. auch Z. Elektrochem. **46**, 129 (1940).

An Stelle einer Drucksteigerung in der Lösung kann zur Herbeiführung des osmotischen Gleichgewichtes (in beschränktem Umfange, d. h. soweit dadurch nicht ein Abreißen der Flüssigkeit bewirkt wird) auch eine Druckverringerung im reinen Lösungsmittel (negativer Druck, Zug) dienen. Der Gleichgewichtswert des dabei erzielten negativen Druckes heißt osmotischer Zug. Er bewirkt die Abnahme des Dampfdruckes des Lösungsmittels auf den Wert des Dampfdruckes der Lösung bei gleicher Temperatur.

Eine elementare Rechnung[3]), die sich auf das Prinzip der Dampfdruckgleichheit für Lösungsmittel und Lösung im osmotischen Gleichgewichte gründet, liefert die Gleichung

$$P \cdot V_0 = RT \cdot \ln \frac{p_0}{p}, \qquad (1)$$

worin P den osmotischen Druck, V_0 das Molvolumen des Lösungsmittels, p_0 seinen Dampfdruck und p denjenigen der Lösung bedeuten.

Führt man in diese Gleichung die experimentell gefundene und jederzeit nachprüfbare Raoult'sche Beziehung

$$p = p_0 \cdot \frac{N}{N+n} \quad \text{oder} \quad \frac{p_0}{p} = 1 + \frac{n}{N}$$

ein (N = Molzahl des Lösungsmittels, n = Molzahl des gelösten Stoffes), so erhält man die weitere Gleichung

$$P \cdot \frac{V - nV_1}{N} = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{n}{N}\right). \qquad (2)$$

In dieser bedeutet V das Gesamtvolumen der Lösung, V_1 das Molvolumen und daher nV_1 das Teilvolumen des gelösten Stoffes (im Lösungszustande), der als Faktor neben P stehende Bruch mithin das Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung (identisch mit dem Werte V_0 der Gleichung (1)].

Für genügend verdünnte Lösungen, d. h. solche, bei denen n neben N vernachlässigt werden darf, verschwindet nV_1 neben V und geht gleichzeitig $\ln\left(1 + \frac{n}{N}\right)$ in $\frac{n}{N}$ über, so daß Gleichung (2) die Form annimmt:

$$\frac{P \cdot V}{N} = RT \cdot \frac{n}{N} \quad \text{oder} \quad P \cdot V = nRT. \qquad (3)$$

Das ist aber die Gestalt der allgemeinen Gasgleichung, in der man (willkürlich) an Stelle des Gasdruckes den osmotischen Druck, an Stelle des Gasvolumens das Lösungsvolumen eingesetzt hat. Sie ist der Ausdruck der van't Hoff'schen Beziehung zwischen dem osmotischen Druck der Lösungen und dem theoretischen Gasdruck des (im Raume der Lösung für sich allein verdampft gedachten) gelösten Stoffes.

Wie man sieht, ist das eine rein formale Umformung der Gleichung des osmotischen Druckes. Sie liefert eine numerische Gleichheit, die keine reale Beziehung zwischen dem thermischen Drucke des gelösten Stoffes und dem osmotischen Drucke seiner Lösung begründen kann. Hierbei darf auch (was vielfach übersehen wird!) nicht vergessen werden, daß die Gleichung (3) nur für genügend verdünnte Lösungen gilt.

Die Membranoberfläche spielt in der hier dargelegten Vorstellung die Rolle einer Phasengrenzfläche, die eine homogene Flüssigkeit (Lösung oder reines Lösungsmittel) von der Membransubstanz, d. h. einer das Lösungsmittel in molekulardisperser, sehr verdünnter Form enthaltenden Substanz, trennt. An diese Grenzfläche gelangende Molekeln des gelösten Stoffes treten mithin aus den starken molekularen Kraftfeldern der homogenen Flüssigkeiten in die sehr viel schwächeren molekularen Kraftfelder des Lösungsmittels in der dispersen, verdünnten Form ein, d. h. sie erleiden bei der Annäherung an eine solche Grenzfläche, von der Seite der homogenen Flüssigkeit kommend, unter der Wirkung von Binnendruckkräften im wesentlichen die gleichen Hinderungen wie beim Eintritt in andere Grenzflächen der homogenen Flüssigkeit, z. B. die Grenze zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf. Die eigentliche Membransubstanz kann keine molekularen Ersatzkräfte liefern, da sie nach Voraussetzung für den gelösten Stoff undurchlässig ist, also ihm gegenüber keine Lösungskräfte entfaltet. Aus alledem folgt, wie oben bereits angedeutet, ganz eindeutig, daß die Molekeln des gelösten Stoffes auf halbdurchlässige Membranen keinen merklichen thermischen Druck ausüben können.

Jede Membranvorstellung aber, die eine „Porentheorie" benutzt, führt unfehlbar zu unhaltbaren Folgerungen (vgl. die Fußnote 4).

Die vorstehend dargelegte Vorstellung, die, wie ich glaube, einfach und einleuchtend ist, hat nun Metcalf in wesentlichen Punkten mißverstanden oder doch falsch interpretiert.

Wenn er angibt, daß meine Vorstellung sich auf die „Dampfsiebtheorie" von Callendar[4])

[3]) Vgl. A. Thiel, Z. physik. Chem. Abt. A **178**, 378, 379 (1937).

[4]) H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc., Ser. A **80**, 467 (1908). Der Autor gibt hier ausdrücklich an, daß nach seiner Auffassung das Lösungsmittel nur in molekularer Auflösung die „Poren" der Membran passieren kann, daß diese Poren (holes) jedoch von der Flüssigkeit nicht benetzt werden. Ich verwerfe die Poren-

stütze, so ist das nur beschränkt richtig, nämlich nur insofern, als ich den Zustand des Lösungsmittels in der Membran als „dampfähnlich" annehme; falsch dagegen ist die Interpretation, daß die Membran gewissermaßen ein mit Flüssigkeitsdampf erfülltes Trägergerüst darstellt. Auf Grund dieses Irrtums gelangt dann Metcalf[5]) zu der abwegigen Ansicht, daß nach meiner Auffassung vom Wesen der Membranwirkung kein gelöster Stoff, der nicht flüchtig ist, die Membran passieren könnte, daß also die zahlreichen Fälle, in denen keine Halbdurchlässigkeit gegenüber Lösungen nichtflüchtiger Stoffe besteht, meiner Theorie widersprächen. Hierbei hat aber Metcalf übersehen, daß die Membran nach meiner Auffassung nicht nur aus dispersem Lösungsmittel, sondern auch aus der (mit letzterem ein homogenes System bildenden) Membransubstanz besteht. Der Fall liegt hier also etwa ebenso wie bei dem Ausziehen (Ausschütteln) nichtflüchtiger Stoffe aus einer Lösung mit Hilfe eines zweiten, mit dem ersten nicht mischbaren Lösungsmittels. Hier haben wir alle Übergänge zwischen völliger Nichtlöslichkeit der nichtflüchtigen Substanz im zweiten Lösungsmittel und dem praktisch vollkommenen Übergange in letzteres. Dem ersteren Grenzfall entspricht bei der Osmose der Fall der idealen Halbdurchlässigkeit, während die Fälle mehr oder minder auffallender Durchlässigkeit für den gelösten Stoff Übergänge zu dem letztgenannten Grenzfalle darstellen. Mit der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit des gelösten Stoffes aber haben alle diese Fälle nicht das mindeste zu tun.

Überhaupt ist die Vorstellung Metcalf's von dem Wesen einer Membran etwas unklar. Er denkt augenscheinlich an eine poröse Masse und hat dabei wohl das Bild der bekannten präparierten Tonzelle vor Augen. Denn sonst könnte er nicht davon sprechen, daß eine Membran „die Flüssigkeit aufsaugt wie Löschpapier". Dieses Bild ist unzutreffend! In der Tonzelle ist Membransubstanz doch gar nicht der Ton, sondern die in dessen Poren eingelagerte Masse (Ferrozyankupfer od. dgl.), auf der erst die Halbdurchlässigkeit der Zelle beruht. Von einer Aufsaugung des Lösungsmittels durch diese Masse aber kann ebensowenig die Rede sein, wie etwa von einem Aufsaugen des Wassers durch die halbdurchlässige Plasmahaut der Pflanzenzellen usw.

Wenn schließlich Metcalf den Einwand erhebt, daß eine Membran nach meiner Auffassung die Erhaltung einer hydrostatischen Druckdifferenz nicht gestatten würde, so zeigt sich auch hier, daß er das Wesen meiner Vorstellung mißverstanden hat. Denn gerade nur durch die Einführung der Membran als Phasentrennschicht mit sprunghaft veränderten Substanzeigenschaften — an Stelle einer Membran als „poröses" Gebilde — wird die Erklärung stabiler Differenzen hydrostatischer Drucke ermöglicht. Solche Differenzen sind ja aber notwendig, um das Gleichwerden der Dampfdrucke und damit das osmotische Gleichgewicht zu erzwingen.

Ich glaube im Vorstehenden gezeigt zu haben, daß die Einwände von Metcalf gegen meine Vorstellung vom Wesen der Osmose und des osmotischen Druckes nur auf Mißverständnissen beruhen und daher unbegründet sind.

Zusammenfassung.

Die ablehnende Kritik von Metcalf an meiner Vorstellung (Dampfdrucktheorie) vom Wesen der Osmose und des osmotischen Druckes beruht auf Mißverständnissen, die aufgeklärt werden.

Bei richtiger Anwendung ist diese Vorstellung völlig ausreichend zu einer einfachen und befriedigenden Deutung der osmotischen Erscheinungen.

Die neue „Druckgleichgewichtstheorie" von Metcalf bietet demgegenüber keine Vorteile.

auffassung überhaupt vollkommen, sehe die Membran also nicht als ein System aus durchlässigen Poren und einer undurchlässigen Zwischensubstanz an, sondern als ein in sich homogenes Gebilde, dessen Durchlässigkeit für bestimmte Stoffe (und Undurchlässigkeit für andere) eine ebenso individuelle (selektive) Eigenschaft ist wie das Lösungsvermögen. M. E. würde der Begriff „Poren von molekularer Dimension", den man andernfalls prägen müßte, einen Widerspruch in sich darstellen.

[5]) Die Entstehung dieses Irrtums ist mir allerdings nicht recht verständlich, da ich die hier zur Erörterung stehende Frage eingehend behandelt habe (Z. physik. Chem. [A] **178**, 385, 1937).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Kanamaru, K., und T. Takada-Tokio, Techn. Hochsch., **Untersuchungen über die Oberflächenleitfähigkeit, I.** (Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 10, 1940.)

Untersuchungen an Zellulose, Hydratzellulose, Nitrozellulose und Glas in Berührung mit Wasser lassen schließen, daß die Oberflächenleitfähigkeit nicht nur in der Ionendoppelschicht gelagert ist, sondern auch in der Dipoldoppelschicht (Solvatschicht) an der Grenzfläche. R. E. Lg.

Wendling, A. V., **Oberflächenaktive und Benetzungsmittel.** (Chemistry Ind. **59**, 255, 1940.)

Untersuchungen über die Beseitigung von Öl aus Einzelfasern und Geweben der Baumwolle. Dazu ist notwendig die Verdrängung der Luft aus den Kapillaren, Eindringen in diese und Benetzung der Oberfläche, Emulgierung der Ölfilms, Dispergierung von anhaftenden festen Teilchen. Die mechanische Bewegung unterstützt diese Vorgänge wesentlich. R. E. Lg.

Frondel, Cl.-Cambridge, Mass., Harvard Univ., **Wirkung von Farbstoffen auf die Kristalltracht und die optischen Eigenschaften von Na,, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ.** (Amer. Mineralogist **25**, 91, 1940.)

Meist Adsorption an (100). Wenn an (111), Übergang des sonst Würfelförmigen in das Oktaedrische. Anormaler Pleochroismus, der zuweilen auftritt, steht in keiner Beziehung zur veränderten Kristalltracht. R. E.g. L

Caglioti, V., und G. Milazzo-Rom, Chem. Inst., **Über das Reaktionsvermögen der α- und γ-Modifikation des Eisenoxydes.** (Gazz. chim. ital. **69**, 802, 1939.)

Nur die α-Modifikation besitzt die Fähigkeit zur Adsorption von Brillantgrün, nicht die γ-Modifikation, welche im Gegensatz zur ersteren sauren Charakter hat. R. E. Lg.

Hershey, A. V.-Schenectady, Gen. Electr. Co. Res. Lab., **Erhöhungen in einer Flüssigkeitsoberfläche bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.** (Physic. Rev. [2] **56**, 204, 1939.)

Das Pulsieren der Tropfen an einem Glas mit schwerem Wein deutete man bisher dadurch, daß die Oberflächenspannungen der Hauptflüssigkeit und des absinkenden Tropfens verschieden seien, weil aus letzterem ein Teil des Alkohols verdunstet sei. Nach Hershey ist es wesentlich, daß an der Grenzfläche Flüssigkeit-feste Oberfläche ein Temperaturgradient vorhanden ist. R. E. Lg.

Christiansen, J. A., **Über intramolekulare Diffusionen.** (J. Chim. physique **7**, 653, 1939.)

Nicht nur chemische Vorgänge, sondern alle intramolekularen Bewegungen lassen sich als intramolekulare Diffusion darstellen. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Beeck, O., **Katalytische Wirksamkeit und Kristallorientierung von Metallfilmen.** (Physic. Rev. [2] **55**, 601, 1939.)

Durch Zerstäuben im Vakuum hergestellte Nickelschichten zeigen nur geringe katalytische Aktivität. Waren geringe Mengen von nicht oxydierend wirkenden Gasen während der Zerstäubung anwesend, so steigt die katalytische Aktivität erheblich. Die Tatsache, daß sie mit der Dicke der Schicht zunimmt, läßt erkennen, daß der Film durch Gaseinschluß porös sein muß. Ähnliches zeigt sich bei Fe und Pt. R. E. Lg.

Bristow, J. R.-Bristol, **Die Leitfähigkeit dünner Thalliumschichten auf einer Pyrex-Glasoberfläche.** (Proc. physic. Soc. **31**, 349, 1939.)

Bei Schichtdicken unter 5 Atomen ist keine Leitfähigkeit vorhanden. Noch bei 40 Å ist sie ein Drittel des kompakten Metalls. Wurden durch Niederschlagung in einem unvollkommenen Vakuum Gase okkludiert, so vermindern diese die Leitfähigkeit außerordentlich stark. R. E. Lg.

Dyess, J. B., und H. A. Miley-Stillwater, Okla. Agr. Mech. Coll., **Anlauffilme auf Kupfer.** (Metals Technol. **6**, Nr. 1, 1939.)

Ein CuO-Film auf Cu schützt nur unvollkommen gegen den Angriff von feuchtem H_2S. Er muß dazu schon eine Dicke von 20 mμ erreicht haben. Schon bei dünneren Schichten ist ein Film von Cu_2S schützend wirksam, weil er geschlossener ist. R. E. Lg.

Semmens, E. S., **Hydrolyse von Stärkefilmen durch polarisierte infrarote Strahlung.** (Nature, London **144**, 379, 1939.)

Die bekannte selektive Absorption von Strahlen von 1,5 bis 6 μ Wellenlänge führte zu dieser Vermutung. Der Versuch brachte Andeutungen für ihre Richtigkeit. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Hoyle, F., und R. A. Lyttlaton, **Die Wirkung interstellarer Materie auf klimatische Änderungen.** (Proc. Cambridge philos. Soc. **35**, 405, 1939.)

Ref. konnte 1910 darauf hinweisen, daß gleichzeitig zwei Astrophysiker vom Eintritt des Sonnensystems in eine kosmische Wolke Entgegengesetztes erwarteten: Der eine Eiszeit wegen der Lichtabsorption, der andere erwartete das Aufglühen eines kalten Sterns infolge der Reibung. Da inzwischen Abhandlungen erschienen sind, welche einen kolloiden Zustand der interstellaren Materie annehmen, sei auch die neue Hypothese erwähnt: Die Sonne fängt mehr Materie auf. Dadurch Strahlungsvermehrung und Temperaturerhöhung auf der Erde. R. E. Lg.

Kraft, H.-Göttingen, **Die Diffusion des Kristallwassers.** (Z. Physik **110**, 303, 1939.)

Schweres Wasser diffundiert nur sehr langsam in Kalialaun-Einkristalle hinein. Bei 75 ° C beträgt der Diffusionskoeffizient $10 \cdot 10^{-11}$ cm²/sec. Bei $MgSO_4$ und $CuSO_4$ ist keine Diffusion vorhanden. R. E. Lg.

Michaud, F.-Paris, **Gleichgewicht der Gele.** (J. Chim. physique **36**, 167, 1939.)

Ein Gel ist vergleichbar mit der Lösung einer Flüssigkeit in einem festen Stoff. Synärese tritt ein, wenn die Lösung übersättigt ist. R. E. Lg.

Arrhenius, S.-Upsala, Fys.-Kem. Inst., **Eine dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen.** (Physik. Z. **40**, 534, 1939.)

Daraus ergibt sich, daß zugesetztes Glyzerin in der Nähe der Hämoglobinmoleküle eine geringere Konzentration zeigt als im Durchschnitt. R. E. Lg.

Dognon, A., und C. Piffaud, **Wirkung verschiedener Strahlungen auf Oberflächenfilme von Proteinen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1078, 1939.)

Bei Serumeiweiß führt längeres Erhitzen auf 70° C zu einer Erhöhung der Kapillaraktivität. Statt dieser Verminderung der Oberflächenspannung zeigt sich eine Erhöhung derselben bis schließlich zu der des reinen Wassers, wenn die auf Wasser ausgebreitete Schicht mit UV. oder Röntgenstrahlen behandelt wird. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Zillmer, K., **Die Messung zäher Öle.** (Siemens Z. **19**, 278, 1939.)

Bei der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität sind Instrumente notwendig, welche hierauf nicht ansprechen. Drehkolbenzähler sind dazu geeignet. R. E. Lg.

Daniel, F. K.-Long Island City, N. Y., Horn Research Lab., Inc., **Die Dispersion von Pigmenten im wässerigen Medium. I. Mechanismus und Abschätzung der dispergierenden Agentien.** (India Rubber J. **101**, 50, 1939.)

In dieser ersten Arbeit werden die Prüfmethoden für dispergierende Agentien beschrieben, unter anderen mikroskopische, filtertechnische und Sedimentationsuntersuchungen sowie Prüfung der Konsistenz und Transparenz. Ueberreiter.

Chadbourn, R. W., und W. H. Meade, jr.-Boston, Edison Lab., **Neue Technik der Handschuhprüfung.** (Rubber Age [New York] **46**, 31, 1940.)

Hochgespannter Gleichstrom ist für das Herausfinden kleiner Fehlerstellen, die Unglücke verursachen können, wirksamer als Wechselstrom. Durch Gleichstrommessungen werden 50—75 Proz. der Handschuhe noch brauchbar gefunden, welche bei Wechselstrommessungen aussortiert wurden. Dieses wird erreicht, ohne daß die Sicherheit herabgesetzt wird, da bewiesen wird, daß 45 kV Gleichstrom eine schwerere Prüfung sind als 10 kV Wechselstrom. Die Apparatur und einige Meßergebnisse werden beschrieben. Ueberreiter.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Findeisen, W.-Friedrichshafen, **Schauer aus Schichtwolken.** (Z. angew. Meteorol. **56**, 309, 1939.)

Bei den früher besprochenen kurzen, kräftigen Regengüssen aus Quellwolken entstehen die Eisteilchen in der unterkühlten Wasserwolke selbst. Auch bei Schauern aus Schichtwolken ist eine Unterkühlung notwendig. Jedoch stammen hier die Eisteilchen aus einer höherliegenden, eisführenden Wolke. Während dieselben die Schichtwolke durchfallen, wachsen sie stark an durch Sublimation auf Kosten der Tropfen und besonders durch Koagulation mit den Tropfen. Ihre Größe ermöglicht ein rasches Weiterfallen bis zum Boden. Da sich der Wassergehalt der Wasserwolke dabei rasch erschöpft, kommt es nur zu einem (kurzdauernden) Schauer. Die in der Schichtwolke als Graupeln vorhandenen Teilchen schmelzen weiter unten zu Regentropfen. R. E. Lg.

Findeisen, W.-Friedrichshafen, **Flugmeteorologische Schneebeobachtungen.** (Meteorolog. Z. **56**, 429, 1939.)

Findeisen unterscheidet den rein „kristallischen" Aufbau der Schneeflocken von dem ganz oder teilweise „kristallinen" beim Griesel-, Graupen- und Hagelfall. Die durch Sublimation und Koagulation entstandenen vielgestaltigen kristallischen Formen können, wie das auch die vielen hier wiedergegebenen Abbildungen zeigen, zu reizvollen Studien Anlaß geben, sie geben jedoch dem Flieger — im Gegensatz zu den kristallinen Formen — kaum Auskunft über Witterungsverhältnisse in der Höhe.

Allen diesen Formen ist die Bildung sehr kleiner Eisteilchen in großen Höhen vorausgegangen, normalerweise unter — 12° C, oft bei sehr viel tieferer Temperatur. Diese Teilchen müssen Skelettform haben, da eine hohe Übersättigung in bezug auf Eis für ihre erste Bildung notwendig ist.

Die kristalline Vergraupelung zeigt an, daß die erstgebildeten Skelette dann unterkühlte Wasserwolken durchfallen haben, d. h. jene Wolkenform, welche dem Flugzeug Vereisung bringen kann. R. E. Lg.

Einsele, W.-Weissenbach a. Attersee, **Versuch einer Theorie der Dynamik der Mangan- und Eisenschichtung im eutropen See.** (Naturwiss. **28**, 257 u. 280, 1940.)

Die voneinander unabhängige vertikale Verteilung des Fe und Mn in einem nährstoffreichen See, dessen Reduktionsvermögen nach unten hin zunimmt, ist in der Hauptsache dadurch bedingt, daß Manganioxyde viel leichter reduzierbar sind als Ferrioxyd, und daß die Reduktion hier die Löslichkeit erhöht.

Dazu kommt bei nicht-eutropen Seen als komplizierend ein Humusgehalt des Wassers, der nicht allein durch Erhöhung der H-Ionenkonzentration wirksam ist. Humuskolloide wirken schützend auf $Fe(OH)_3$, verhindern so ihre Sedimentation aus der O_2-reichen obersten Schicht heraus und können sogar Eisenocker peptisieren. Für Mn-Hydroxyd scheint dagegen die Wirkung des Wasserhumus als Schutzkolloid und peptisierendes Mittel geringer zu sein.

In dystrophen (humusreichen) Wässern können die beiden Prozesse, durch welche Mn- bzw. Fe-Ocker mobilisiert werden können, nämlich die Kolloiderhaltung durch Humus und die unter Reduktion verlaufende echte Lösung, sich auf engem Raum nebeneinander abspielen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Northen, H. T., und R. Mac Vicar, **Untersuchungen über die Protoplasmastruktur bei Spirogyra.** (Cytologia **10**, 18, 1939.)

Nach Behandlung mit dem Ton von Stimmgabeln oder von Gleich- und Wechselströmen verlagern sich die Protoplasmabestandteile beim Zentrifugieren leichter. Das wird durch eine Erhöhung der „Elastizität" gedeutet. R. E. Lg.

Northen, H. T., **Untersuchungen über den protoplasmatischen Anteil der Stimulierung und Anaesthesie.** (Cytologia **10**, 105, 1939.)

Hypertonische Rohrzuckerlösung oder ungleichmäßiger Druck vermindern die Viskosität von Spirogyrafäden. Es wird angenommen, daß Proteine aus der Kettenform in die kugelige übergehen. Äther bewirkt nur anfangs eine Viskositätsverminderung. Dann erhöht sich diese wieder. Aber dabei wird nicht wieder der alte Protoplasmazustand hergestellt. R. E. Lg.

Wada, B., **Experimentelle Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung, IV.** (Cytologia **10**, 158, 1939.)

Wirkung eines Gemisches der Dämpfe von Chloroform und Ammoniak auf Tradescantia-Haarzellen, die den Einzeldämpfen fehlt: Das anfängliche, wahrscheinlich durch Ammoniak bedingte starke Quellen der Chromosomen wird durch eine sehr starke Entquellung derselben, wahrscheinlich durch Chloroform, abgelöst. In diesem Entquellungszustand, der unterhalb dem gewöhnlichen liegt, schließen sich mehrere Chromosomen zu einem Ruhekern zusammen. Die Spindel nimmt das von den Chromosomen abgegebene Wasser auf, indem sie dieselben umhüllt. In ihr kommt es zur Wandanlage. R. E. Lg.

Rideal, E. K., und J. H. Schulman-Cambridge, Engl., **Reaktionen mit Monolagen und ihre biologischen Gegenstücke.** (Nature **144**, 100, 1939.)

Annahme, daß die Membran der Erythrozyten und anderer Einzeller ein Mosaik aus Lipoiden und Proteinen darstelle. Dieser [schon von Bechhold vertretenen] Annahme wird hinzugefügt, daß es sich um Lagen von molekularer Dicke handele. R. E. Lg.

Sorokin, H., **Mitochondrien und Plastiden in lebenden Zellen von Allium cepa.** (Amer. J. Bot. **25**, 28, 1938.)

Vitalfärbung der runden und stäbchenförmigen Mitochondrien mit Janusgrün B. Bei den stäbchenförmigen erfolgt die Zweiteilung so, daß sich Diplosomen bilden. Das fadenförmige Verbindungsstück des Diplosoms dehnt sich immer mehr, bis plötzlich die beiden Hälften auseinanderreißen.

Während die Gestalt der Mitochondrien in hyper- und hypotonischen Lösungen sich kaum ändert, werden die Plastiden in hypertonischen Lösungen fadenförmig. In hypertonischen runden sie sich ab. R. E. Lg.

Koller, L. R.-Schenectady, Gen. Electr. Co., **Bakterizide Wirkungen von ultravioletter Strahlung, erzeugt durch Niederdruck-Quecksilberlampen.** (J. appl. Physic. **10**, 624, 1939.)

Luftfeuchtigkeit und Temperatur haben nur geringen Einfluß darauf. Die gebildete Ozonmenge ist zu gering, um ihr die Wirkung zuschreiben zu können. Eine sehr dünne Fettschicht auf den Bakterien hemmt die UV.-Wirkung sehr stark. R. E. Lg.

Stöger, R.-Wien, II. Med. Univ.-Klin., **Die Nierenschwelle und ihre Beeinflussung durch C-Vitamin.** (Klin. Wschr. **19**, 171, 1940.)

Auch beim Gesunden tritt Zucker dann im Harn auf, wenn die Werte im Blut über etwa 185 mg-Proz. steigen. Je nach dem Alter liegt diese Nierenschwelle verschieden. Sie ist außerdem, besonders unter pathologischen Verhältnissen, sehr veränderlich. Da nun Rühl Präparate aus Nebennierenrinde zur Behandlung der renalen Glykosurie empfahl, lag es nahe, den Einfluß von Vitamin C auf diese Schwelle zu untersuchen. Denn die Nebenniere ist ja der größte Speicher dieses Vitamins. Nach einer unter pathologischen Verhältnissen unterbrochenen Schwelle zeigt sich durch Vitamin C ein schnelles Wiederansteigen der Schwelle und damit eine Verminderung der Glykosurie. R. E. Lg.

Schorr, L., **Über Leptothrix crassa. Beiträge zur Kenntnis der Eisenbakterien.** (Z. Bakteriol. Abt. II **100**, 146, 1939.)

Hierbei ist ein Gel-Sol-Wechsel unter natürlichen Verhältnissen zu beobachten: Die ungewöhnlich breiten Scheiden können sich zeitweise verflüssigen. R. E. Lg.

Osterhout, W. J. V.-New York, Rockefeller Inst. med. Res., **Einige chemische Ausblicke auf den Kalium-Effekt.** (J. gen. Physiol. **23**, 429, 1940.)

Die Fähigkeit, elektrisch verschieden auf K^+ und Na^+ zu reagieren, ist bei Nitella an eine Gruppe organischer Stoffe gebunden. Entfernt man letztere aus der Zelle durch Behandlung mit destilliertem Wasser, so fällt dieser Kali-Effekt weg. Vier Stoffe sind anzunehmen, von denen zwei die Beweglichkeit des K^+ und des Na^+ bestimmen, zwei andere deren Verteilungskoeffizienten [partition coefficiente]. R. E. Lg.

Herriott, R. M., V. Descreux und J. H. Northrop-Princeton, Rockefeller Inst., **Elektrophorese von Pepsin.** (J. gen. Physiol. **23**, 439, 1940.)

Die frühere Angabe, daß kristallisiertes Pepsin einen isoelektrischen Punkt bei p_H 2,7 besitze, wird zurückgenommen. Dieses Verhalten war durch Abbauprodukte bedingt. Ohne diese ist die Ladung des Pepsins immer negativ. R. E. Lg.

Wense, Th.-Innsbruck, Pathol. Inst., **Histamin und Verbrennung.** (Z. Immunitätsforschg. **97**, 101, 1939.)

Meerschweinchen, die sich durch wiederholte Gaben an Histamin gewöhnt haben, behalten ihre ursprüngliche Empfindlichkeit gegen Verbrennungen. Daraus wird geschlossen, daß Histamin nicht die Ursache des Verbrennungstodes sein könne. Es besteht aber die Möglichkeit, daß histaminähnliche Stoffe die Ursache der örtlichen Verbrennungsreaktion sein können. R. E. Lg.

Brock, N., H. Druckrey und H. Herken-Berlin, Pharmakol. Inst., **Die Bedeutung des Kaliums für lebende Gewebe.** (Biochem. Z. **302**, 393, 1939.)

Man hat mit Recht der Bedeutung des K für den Quellungsgrad und die Permeabilität des Muskels besondere Beachtung geschenkt. Aber das K hat auch in anderen Geweben Bedeutung: für den Ablauf der Stoffwechselvorgänge und für die Erregung.

Für den Gasstoffwechsel von Gewebeschnitten (Speicheldrüse, Leber usw.) ist K im Ruhestoffwechsel ohne Bedeutung. Bei der Erregung und nach schädigenden Eingriffen verliert das Gewebe K. Dabei treten fixe Säuren auf. Der Erregungsstoffwechsel ist

nicht nur Steigerung, sondern qualitativ vom Ruhestoffwechsel verschieden.

Die K-Verschiebungen und die Säurebildung sind die Folge, nicht die Ursache der Erregung. Für die Erholung ist die Anwesenheit von K in der Außenflüssigkeit notwendig. Es scheint dann wieder in die Gewebe einzuwandern. Diese K-Wanderung ist mit dem Kohlehydratstoffwechsel verbunden. Rb und Cs können dabei K ersetzen. R. E. Lg.

Janssen, L. W.-Rotterdam, Staatsveearts. Inst., **Einleitung zum Virusproblem mit Mund- und Klauenseuche als Beipsiel.** (Chem. Weekbl. **36**, 684, 1939.)

Es ist bisher kein Beweis dafür erbracht, daß das Virus sich selbst verdoppeln könne. Die Wissenschaft ist wahrscheinlich auch in anderen Fällen, z. B. bei den zelleigenen Eiweißen, irregeführt worden, indem sie das Wort „sich" einschaltete. Jene Eiweiße und Viruskörper werden vielmehr von bestimmten im Zytoplasma vorhandenen Bestandteilen, die Nukleoprotein-Ribose enthalten, synthetisiert. Janssen vergleicht letztere mit „Maschinen". Diese werden erzeugt durch Thymonoklein-Proteine der Kerne. Letztere sind „Maschinenfabriken", denen die Fähigkeit der Selbstreproduktion zukommt. Sie verdoppeln „sich" also.

Wird die Struktur der „Maschinenfabrik" wenn auch nur an einer Stelle geändert, so ändert sich entsprechend die Natur der „Maschinen" und fernerhin die Struktur der Zelleiweiße. Das bringt die Pathologie der virus-infizierten Zellen. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Gies, J. R.-Frankfurt a. M., **Sichtwirkung der Rauchgase und Grundsätzliches über den Leistungsgrad mechanischer und elektrischer Rauchgasreiniger.** (Braunkohle **39**, 71, 1940.)

Jede Staubfeuerung gibt den größten Teil der Verbrennungsrückstände als flugfähigen Staub an die Abgase ab, und diese führen ihn als Feinstaub durch Kessel, Dampfüberhitzer usw. zum Kamin ins Freie. Ohne Reinigung der Abgase gelangen bei einer Dampfleistung von 100 t/h je Tag etwa 30 t Staub — das sind im Jahre 1000 t — in die Umgebung. Man darf nicht damit rechnen, daß die Flugfähigkeit dieses Staubes bis zu 50 km betragen kann. Denn in unserem Klima vernichten die häufigen Tage, an welchen Windstille, Nebel oder Regen herrscht, die Flugfähigkeit.

Nicht der Staubgehalt der Abgase in g/ccm bestimmt die Sichtwirkung der Rauchfahne, sondern allein seine Feinheit. Jede Kohle, insbesondere die Braunkohle jeder Grube bzw. Lage besitzt ihre kennzeichnende Kornkernlinie, d. h. eine prozentuale Zusammensetzung des Flugstaubes nach Korngrößen.

Der Vergleich der Leistungsfähigkeit der Elektrofilter und der Zyklone fällt zugunsten der ersteren aus. Dabei sind allerdings erstere in der Anlage und im Betriebe teurer als letztere. R. E. Lg.

Quitmann, E., und H. Cauer-Berlin, Hauptgesundheitsamt, **Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft.** (Z. analyt. Chem. **116**, 81, 1939.)

Für die Kondensationskerne des atmosphärischen Wasserdampfs gilt die allgemeine Annahme: Annähernd runde Teilchen von 0,2 mμ bis 1 μ Durchmesser. Von 10 mμ aufwärts dürfte das Wachstum vornehmlich physikalische Ursachen haben: Molekulare Anziehung, elektrische Ladung (A. Wigand), Oberflächenspannung (Lenard). Über 3 μ Vergrößerung nur durch Zusammenfließen infolge Turbulenz, Absinken und gelegentlich Ultraschall. Größer als 3 mm können die Tröpfchen nicht werden, da sie beim Fallen wieder in kleinere zerreißen. Für das Wachstum unterhalb 10 mμ Durchmesser sind hauptsächlich chemische Einflüsse anzunehmen: Hygroskopizität und komplexsalzähnlicher Einbau von Wasser in die Moleküle.

Besonders in höheren Atmosphärenteilen kommen nach W. Findeisen noch Sublimationskerne hinzu: Terrestrischer und kosmischer Staub und Resteiskristalle. Dem wären noch manche Verbindungen anzugliedern, die bei der tiefen Temperatur aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustand in den festen übergehen.

Zur Untersuchung kommt Luft, die ohne künstliche Beeinflussung keinen Niederschlag geben würde: Reif wird auf einer stark gekühlten Fläche gebildet und nach dem Schmelzen die Flüssigkeit analysiert. Um die gefundenen Stoffmengen auf das Luftvolumen beziehen zu können, wurde während des Versuchs die relative Feuchtigkeit der Luft mit Hilfe eines Assmann-Psychrometers festgestellt. R. E. Lg.

Grundmann, W.-Braunschweig, Techn. Hochschule, **Verfahren und Geräte für Bestimmung der Staubbeimengungen der Luft.** (Glas u. Apparat **1939** Nr. 8, 9, 10 u. 12.)

Die älteren Auffangverfahren konnten keine brauchbaren Zahlen liefern. Der aufsteigende Luftstrom durch stark besonnten Boden konnte das Absinken kleinerer Teilchen hindern. Regen konnte jene kleinsten Teilchen mit herunterbringen, die trocken schweben geblieben wären. Auffangen in Wasser entfernte den wasserlöslichen Anteil, der nach Owen in der Stadtluft 20 Proz., in der Landluft 30—40 Proz. (in der Zeit der Kunstdüngerstreuung noch viel mehr ausmacht) usw.

Für die Zwecke der Hygiene, Klimatologie, Meteorologie oder Technik haben die Staubmeßverfahren so viele Einzelaufgaben zu lösen (zu denen auch die Korngrößenverteilung gehört), daß die Schaffung eines Universalinstruments für alles „nicht möglich ist". Einzelaufgaben leisten die hier beschriebenen und kritisierten Staubmesser von W. Liesegang und S. J. Owens, das Konimeter von Zeiss, das Tyndallmeter von E. Leitz. Die Entwicklung weiterer Apparaturen ist noch nicht abzusehen. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Masing, G.-Göttingen, **Bemerkungen über die Rekristallisation von schwach verformten Metallen.** (Z. Metallkunde **31**, 238, 1939.)

Diese erfolgt, wie Bungardt nachgewiesen hat, ohne Keimbildung. Aber es ist noch nicht gewiß, daß der durch die Krümmung des Raumgitters bedingte Zwangszustand bei der Rekristallisation zurückgeht. R. E. Lg.

Bull, A. W., J. W. Bishop, M. H. Orbangh und E. H. Wallace-Detroit, Michigan, U. S. Rubber Comp., **Elektroformenbau aus Eisen. Der Echo-Prozeß.** (Rubber Age [New York] **46**, 23, 1939.)

Auf einer durch Graphitüberzug leitend gemachten Form wird elektrolytisch Eisen niedergeschlagen. Man erhält auf diese Weise einen dem ersten Stück entsprechenden Abguß, was als Echoprozeß

bezeichnet wird. Das Verfahren wird zur Herstellung der mannigfachsten Formen benutzt, es hat sich sehr bewährt, da die Feinheiten der ersten Form sehr gut wiedergegeben werden. Anwendung z. B. für Autoreifenpreßformen. Ueberreiter.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Anonym, **Bindemittel für Leuchtfarben.** (Farben-Ztg. **44**, 299, 1939.)

Das erregende und das ausgesandte Licht sollen dadurch möglichst wenig vermindert werden. Schädliche chemische Einflüsse sind natürlich fernzuhalten. Beim Anteigen muß eine weitere Zerkleinerung der Leuchtfarbeteilchen vermieden werden, weil sonst die Leuchtkraft abnimmt.

Der Entdecker des Leuchtsteins: V. Casciasolo (1602) verwandte Albumin, W. H. Balmain (1877) Gelatine. Die Auszüge aus 36 Patentschriften nennen auch Lacke, Kautschuklösungen, schließlich sogar Einschmelzen in leichtschmelzendes Glas. R. E. Lg.

Radczewski, O. E., H. O. Müller und W. Eitel Berlin-Dahlem, K.-W.-Inst. Silikatforschg., **Zur Hydratation des Trikalziumsilikates.** (Naturwiss. **27**, 807, 1939.)

Beobachtungen im Siemens'schen Elektronenmikroskop: Durch Hydrolyse mit Wasser entstehen neben Nadeln verschiedener Kalziumhydrosilikate sehr viele Sphärolithe von 0,2—1 μ, die den $Ca(OH)_2$-Halbkugeln gleichen, die bei der Hydratation von CaO in Wasser entstehen.

Wird die Hydrolyse in einem Gemisch von 18 Proz. Wasser und 88 Proz. Isobutylalkohol vorgenommen, so erreichen die $Ca(OH)_2$-Halbkugeln nur 0,1—0,2 μ. Sie haben eine scheibenförmige Vorstufe. Daneben bilden sich Nadeln der Kalziumhydrosilikate, die sich dann zu Spindeln zusammenlagern. Deren Spitzen sind ausgefranst. Allmählich heilen sie zu größeren Kristallen mit scharfen Kanten aus. R. E. Lg.

Vournazos, A. C.-Athen, Techn. Hochsch., **Über eigenartige Magnesiazemente mit Hydroxydgelen.** (Angew. Chem. **53**, 136, 1940.)

Wird gallertiges $Mg(OH)_2$ mit einem bei 800° C (nicht höher!) gebrannten Magnesitpulver gemischt, so entzieht letzteres dem Gel einen Teil des Wassers und es tritt Abbindung ein. [Ein anorganisches Modell für das Altbackenwerden des Brotes. Ref.] Das wird durch Anfärbung des Gels mit Boraxkarmin veranschaulicht. Der Farbstoff ist so stark adsorbiert, daß er durch Waschen nicht entfernt werden kann. Mischt man das gefärbte Gel mit dem Magnesitpulver, so erweist sich das Gemisch nach einiger Zeit bei der mikroskopischen Untersuchung als gleichmäßig rot gefärbt.

Neben diesem „Magnesiahydratgelzement" ist auch ein technisch brauchbarer „Magnesiatonerdegelzement" möglich. Er entsteht durch Mischung des $Mg(OH)_2$-Gels mit $Al(OH)_3$-Gel. Nach 24stündiger Abbindung wurde in einer erhärteten trockenen Masse 1 $Al(OH)_3$:7,33 $Mg(OH)_2$ gefunden.

Diese beiden Zemente sind genügend wasserfest. Dagegen die mechanische Festigkeit und die Wasserfestigkeit ungenügend bei Ersatz des Magnesits durch $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Zellstoff usw.

Es ist wahrscheinlich, daß im Sorel-Zement das Magnesiumoxychlorid keine definierte Verbindung ist. Es wirkt in der Mischung mit MgO nur als kolloidbildendes Mittel, indem es MgO langsam in Magnesiahydrat-Gel umwandelt. R. E. Lg.

Lillie, H. R., **Hochtemperaturviskositäten von Natron-Silikatgläsern.** (J. Amer. ceram. Soc. **22**, 367, 1939.)

Preston erhielt in den Isothermen der Viskosität spitze Minima bei $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ und $Na_2O \cdot 3\,SiO_2$, die darauf hinweisen konnten, daß diese Verbindungen auch in der Schmelze vorhanden seien. Aber Lillie konnte dies bei einer sehr sorgfältigen Nachprüfung nicht bestätigen. Vielmehr ändert sich die Viskosität zwischen 900 und 1400° C stetig mit der Zusammensetzung.

[A. Dietzel, Glastechn. Ber. **18**, 104, 1940, bemerkt dazu, daß letzteres auch schon von K. Endell und Heidtkamp (1936) festgestellt worden war.] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Holland, H. C., **Einige Ausblicke auf die Chemie der Chromgerbung.** (Chemistry Ind. **59**, 260, 1940.)

Die Tatsache, daß die Salze gewisser organischer Säuren eine erhebliche Steigerung der Fixierung des Chroms aus basischen Lösungen sowohl auf Hautpulver wie auf gepickelter Kalbshaut herbeizuführen vermögen, wird zurückgeführt auf Bildung von Komplexverbindungen entweder in der Flüssigkeit oder innerhalb des Gewebes. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Mc Colm, E. M.-North Bergen, N. J., Plantations Division, O. S. Rubber, **Die Verteilung der Flockengröße im Latexkoagulat.** (India Rubber J. **101**, 38, 1940.)

Es wird eine Theorie der Flockenverteilung gegeben und an Hand von Koagulationsmessungen diskutiert. Ueberreiter.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Sheppard, S. E., R. C. Houck und C. Dittmar-Rochester, N. Y., Kodak Park., **Die Struktur von Solen und Gelen der Gelatine, VI.** (J. physic. Chem. **44**, 185, 1940.)

Die Wasserbindung der lufttrocknen Gelatine hat auch für die Photographie Bedeutung, weil der Wassergehalt der photographischen Schichten von Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit ist.

46 μ dicke Schichten wurden dadurch hergestellt, daß Gelatinelösung auf Nitrozellulosefilme (ohne Haftschicht) gegossen und nach dem Trocknen abgezogen wurden.

Zur Verwendung kam eine Kalbshaut-Gelatine, die nach dem gewöhnlichen Kalkverfahren hergestellt war. IP. bei p_H 4,8, Aschegehalt 0,02 Proz. Ferner eine nach dem sauren Verfahren hergestellte Schweinshautgelatine. IP. bei p_H 8,2, Aschegehalt 0,07 Proz.

Für Wasserdampf sind die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen Kurven mit doppelter Biegung, ähnlich wie bei Baumwollzellulose, Wolle, Seide und anderem fasrigen Material.

Mit fallendem p_H nimmt die Wasserbindung ab. Beim isoelektrischen Punkt ist kein Minimum vorhanden. Dieses findet sich jedoch bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Wasserbindung ist bedingt durch die submikroskopische Struktur dieses Xerogels. Aber diese Struktur wird beherrscht durch chemische Wirkungen der Proteinmoleküle. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Herzog, A.-Dresden, **Über die Anwendung des Polarisationsmikroskops bei der Untersuchung von Faserstoffen.** (Melliands Textilber. **21**, 97, 1940.)

Die mit einfachen Mitteln mögliche polarisationsoptische Analyse wird mit vielfachen Anwendungen ausführlich beschrieben. Ueberreiter.

Ohara, K.-Nagoya, Japan, Handelshochsch., **Über den Feinbau der Wolle. III.** (Melliands Textilber. **1940**, 1.)

Gekräuselte Wolle hatte bei färberischen und refraktometrischen Untersuchungen eine verschiedene Art des Feinbaus auf der Außen- und Innenseite der Krümmung gezeigt. Diese zeigt sich auch beim Quellen in konzentrierter Phosphorsäure oder 10proz. NaOH. Denn immer beginnt sie an der Außenseite. Das gleichmäßige Dunkelsein des Gequollenen bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Nikols weist darauf hin, daß eine chemische Umwandlung erfolgte und nicht nur eine Änderung der Mizellstruktur.

R. E. Lg.

Hermans, P. H.-Breda, **Die quantitative Interpretation von Festigkeits-Dehnungsdiagrammen isotroper Zellulosefäden an Hand einer rationellen Theorie über die Beziehung zwischen Orientierungsgrad und Festigkeit.** (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **42**, Nr. 8, 1939.)

Im Anschluß an Veröffentlichungen in der Kolloid-Z. (**88**, 172, 1939) wird gezeigt, daß die Festigkeit umgekehrt proportional dem Quadrat des Sinus des mittleren mizellaren Orientierungswinkels ansteigt.

Es ist wahrscheinlich, daß während des Übergangs vom Sol zum Gel eine bestimmte Struktur entsteht, deren für den Verlauf der Orientierung in Funktion der Dehnung charakteristische Elemente bei allen späteren Ent- und Aufquellungen unverändert bestehen bleiben. Der für das Gel typische Verlauf der Orientierung kann jedoch mit den Bedingungen, unter denen die Gelbildung erfolgt, wechseln. R. E. Lg.

Brecht, W., und F. Blikstad-Darmstadt, Techn. Hochsch., **Die Zugfestigkeit des Papiers senkrecht zur Blattebene.** (Papierfabrikant **38**, 50, 1940.)

Die zu prüfenden Blätter wurden mit Kohäsan [von dem angenommen wird, daß es nicht ins Papier eindringt] zwischen zwei Metallzylinder geklebt und der Zug bestimmt, bei dem sie spalten. Die Festigkeit ist nur $^1/_{160}$ bis $^1/_{40}$ von derjenigen in der Längsrichtung des Papiers. Das deutet darauf hin, daß die Fasern in der Hauptsache parallel zum Papierblatt laufen. Dadurch ist der Bruch auch eine sehr glatte Fläche, aus der nur einzelne Fasern herausragen.

R. E. Lg.

Gawret, J., **Der isoelektrische Punkt der Zellulose. Adsorption und Quellung.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1299, 1938.)

Der maximale Widerstand von gereinigter Baumwolle zwischen 2 Platinelektroden findet sich zwischen p_H 2,4 bis 2,8. Das erklärt die geringe Affinität der Zellulose zu alkalischen Kationen. R. E. Lg.

Beyschlag, R.-Berlin, **Beitrag zur Verwertung von Lignit (Xylit) in der Papierindustrie.** (Braunkohle **39**, 61, 1940.)

Obgleich von anderer Seite Bedenken dagegen geäußert worden sind, wurden die praktischen Versuche im großen fortgesetzt. Es erweist sich, daß richtig gefaserte Lignite Pappen ergeben, deren Bruchfestigkeiten denen aus Holzschliffen mittlerer Qualität entsprechen, wenn man mit Altpapier mischt.

R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Mehta, T. N., und D. M. Trivedi-Bombay, Universität, **Synthetische Textilhilfsmittel. I. Sulfonate höherer Fettsäuren und deren Amide.** (Melliands Textilber. **21**, 117, 1940.)

Da die Karboxylgruppe am Ende einer Fettkette für die geringe Beständigkeit der Seife gegenüber hartem und saurem Wasser verantwortlich ist, können die Produkte auf zwei verschiedenen Wegen verbessert werden, erstens durch Blockierung der Karboxylgruppe und zweitens durch Veränderung der Karboxylgruppe. In einer großen Übersicht werden die bis jetzt nach diesem System hergestellten Stoffe beschrieben. Ueberreiter.

m) Nahrungsmittelchemie.

Bückmann, H. J.-Münster, **Über fungizide Mittel.** (Fette, Seifen **47**, 63, 1940.)

Die zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen von Pflanzen benutzten Spritzbrühen und Zerstäubungsmittel haben zwei Hauptwirkungen zu erfüllen: Das Fungizid muß auch bei Pilzen wie pulverigem Mehltau durch die Gonidien bis zum Myzel vordringen. Dazu ist der Zusatz eines kapillaraktiven Stoffes notwendig. Dieser stört aber bei der zweiten Aufgabe, welche den Schutz des Blattwerks vor weiterer Infektion bezweckt. Das ist abhängig von der am Blattwerk anfangs haften gebliebenen Menge des Schutzmittels und seiner Fähigkeit, dem Weggewaschenwerden durch Regen und Tau zu widerstehen. Die Menge vermindert sich jedoch bei Begünstigung der Benetzung. Denn bei vollkommener Benetzung wird ein nur so dünner Film geliefert, daß die Menge nach dessen Austrocknen nur ein Bruchteil dessen ist, was bei einem unvollständig netzenden Mittel in Tropfenform auf dem Blatt bleibt. Außerdem wird das Abwaschen durch das Netzmittel erleichtert.

Um diesem Zwiespalt zu entgehen, könnte man die Konzentration durch Mischung mehrerer fungizider Mittel erhöhen. Jedoch scheitert das an den Kosten. Man setzt Hoffnungen auf die „Atomisation", wobei Kerosen statt des Wassers als Trägersubstanz benutzt wird. Die geringe Oberflächenspannung des Kerosens ermöglicht die Herstellung einer Wolke aus feinsten Tröpfchen. Noch mehr Aussichten haben aber die Emulsionen von Öl oder anderen wasserlöslichen Flüssigkeiten in Wasser, wobei das Wirksame in gelöster oder daneben auch in feinverteilter fester Form im Öl enthalten ist. R. E. Lg.

Butterworth, S. W., und W. J. Collick-Leeds, Coll. of Techn., **Einige mikrophotographische Studien von Teig- und Brotstruktur.** (Cereal Chem. **15**, 475, 1938.)

Bei der Fermentation verhalten die Stärkekörner sich so, als würden sie aus der Verbindung mit dem Kleber herausgedrängt. [Das erinnert den Ref. an die Beobachtung, daß bei der Herstellung von Röntgenleuchtschirmen das Ba-Pt-Zyanür-Pulver vom trocknenden Zaponlack nach den zunächst noch flüssig gebliebenen tieferen Stellen gedrückt wurde.] Jede stärkere mechanische Beanspruchung des Teiges oder

sein Versetzen mit Farbstofflösungen (Eosin, Jod) verwischt diese natürliche Lagerung.

Auch bei der Herstellung der Mikrotomschnitte des Brotes können — in Bestätigung der gleichen Schwierigkeiten, welche W. Scheffer (1916) angegeben hatte —, durch Vorbehandlungen Verlagerungen eintreten, die irreführen würden. Gefrierschnitte von Brot, nach Vorbehandlung mit Formalin und Einbettung in Gelatine steigender Konzentration, waren einigermaßen brauchbar. R. E. Lg.

n) Wasser.

Riley, R.-New York, Permutit Co., **Die letzte Entwicklung in der Wasserenthärtung: Kohlenzeolithe.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 15, 74, 1938.)

Neben den Silikatzeolithen haben sich in Amerika hauptsächlich die „Zeo-Karb" eingebürgert, die durch Behandlung von Kohle mit H_2SO_4 und SO_3 entstehen. Durch Regenerieren mit NaCl wird Zeo-Karb in einen Na-Zeolit übergeführt. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Komagata, S., **Über die Kollodium-Membranen mit graduierten Poren.** (J. Electrochem. Assoc. Japan **6**, 256, 1939.)

Bei der Herstellung der Elford-Membranen führt Wasserzugabe zu größeren Poren [was auch H. Knöll gefunden hat], während Essigsäure sie enger macht. Mit der Anzahl der Poren ist es umgekehrt. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Fischer, I.-Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, **Vitale Kernfärbungen bei Stenobothus.** (Chromosoma **1**, 157, 1939.)

Der Quellungsgrad der Kernkolloide ist entscheidend dafür, ob die Innenstrukturen unmittelbar sichtbar sind oder nicht. Hier liegt ein Fall vor, bei dem die Sichtbarkeit in isotonischer Salzlösung vorhanden ist, bei stärkerer oder geringerer Quellung (hypo- und hypertonischer Lösung) dagegen nicht. Vermutung, daß im Sinne von Bungenberg de Jong eine reversible Entmischung hydrophiler Kolloide (Koazervation) dabei eine Rolle spielt. [Zur Deutung des optischen Verhaltens könnte es genügen, wenn der Quellungsgrad von zwei Kolloiden in verschiedener Weise verschoben wird, so daß ihre Brechungsexponenten sich verändern. Ein auffallendes Modell hierfür ist eine Mischung von Latex und Gelatine, die im feuchten Zustand undurchsichtig weiß, im trocknen dagegen vollkommen durchsichtig ist. Ref.]

Trotz der Sichtbarkeit der Innenstrukturen in isotonischer Lösung gelingt ihre Vitalfärbung nicht. Diese ist aber möglich nach Anwendung dehydratisierender Mittel. Im Anschluß an E. Ries (1937) wird angenommen, daß bei normalem Quellungsgrad jene Kolloide durch die Hydrathülle so abgesättigt sind, daß sie die Farbstoffe nicht aufnehmen können, während dieses nach der Entfernung der Hydrathülle möglich sein soll. Vorsichtigerweise wird aber auch die Frage gestreift, ob man wirklich von Vitalfärbung sprechen darf. Vieles spricht dafür. Aber die Möglichkeit einer vorübergehenden Schädigung kann nicht ganz abgelehnt werden. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Gemant, A.-Madison, Wis., **Die Elektro-Abscheidung synthetischer Harze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1233, 1939.)

Neu ist die hier beschriebene Elektrophorese in homopolaren Flüssigkeiten. Echte Lösungen synthetischer Harze wandern im Spannungsgefälle nicht. Die Harze müssen als feine gleichmäßige Suspensionen vorliegen, was man durch Mischung der Lösungen mit bestimmten Mineralölen erreicht, in denen sie nur sehr beschränkt löslich sind. Das Verhältnis Lösungsmittel:Öl muß zwischen 1:3 und 1:2 liegen. An Harzen wurden untersucht: Polystyrol, die polymeren Methyl- und Butylmethakrylate und Harnstoff-Formaldehyd. Die Elektroabscheidung wurde sowohl an Platten wie an Drähten ausgeführt mit der ausgesprochenen Absicht, den Prozeß für die technische Herstellung isolierender Filme auf Metall anzuwenden. Cu, Sn, Messing verhielten sich als Unterlagen ganz ähnlich. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Kautschukelektrophorese findet die gute feste Abscheidung nur am einen Pol statt. Die Versuche mit Polystyrol benötigen eine höhere Temperatur von etwa 50°, die anderen Harze lassen sich bei Zimmertemperatur niederschlagen. Es besteht nur beim Polystyrol eine Korrelation zwischen der Abscheidungszeit und der Klemmspannung, will man einen Film bestimmter Dicke erreichen. Man kann hier von 200—1000 V arbeiten. Bei den 3 anderen Harzen ist es unzweckmäßig, die Spannung über 250 V hinaus zu erhöhen. Um den Prozeß technisch anwenden zu können, wird es nötig sein, ihn kontinuierlich auszubilden. Dazu ist es wesentlich, daß man die Ausgangsflüssigkeit mehrmals an Harz regenerieren kann. Die gebildeten Filme sind vom Standpunkt ihrer elektrischen Eigenschaften aus betrachtet durchaus befriedigend. Die Sprödigkeit der Niederschlagsmembranen läßt sich durch Plastifizierungszusätze, z. B. Dibutylphthalat, verbessern. Das elektrophoretische Potential scheint für Polystyrol etwa im Bereich von 40—66 mV zu liegen.

Literaturhinweise: A. Gemant, J. physic. Chem. **43**, 743 (1939); USA. P. ang. im Nov. 1937; E. A. Lantz und O. A. Picket, Ind. Engng. Chem. **22**, 1309 (1930). Pr.

Bücherbesprechungen.

Die Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. Von The Svedberg und K. O. Pedersen. XII, 433 Seiten mit 154 Abbildungen. [Handbuch der Kolloidwissenschaft Band VII.] (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 35.—, geb. RM 37.—.

Das vorliegende Buch erscheint als Band VII des von Wo. Ostwald herausgegebenen „Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen". Man kann dem Herausgeber wie dem Verlag zu dieser Neuerscheinung gratulieren, denn mit ihr wird der Fachwelt ein Buch vermittelt, das in zusammenfassender Darstellung über ein Forschungsgebiet berichtet, welches in neuester Zeit ständig an Bedeutung gewinnt. Daß dieser neue Band unter führender Mitarbeit gerade des Begründers der neuen Ultrazentrifugenmethode, des genialen Forschers The Svedberg selbst, erfolgt, macht es besonders wertvoll. Die Leser der Kolloid-Zeitschrift kennen The Svedberg aus seinen verschiedenen Veröffentlichungen in vorliegender Zeitschrift und haben seine

meisterhafte Experimentierkunst wiederholt bewundern können. Sein letzter Vortrag auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 1938 dürfte noch in bester Erinnerung sein. Auch der zweite Herausgeber des Buches, K. O. Pedersen, ist dem Leserkreis als langjähriger Mitarbeiter des schwedischen Forschers und der Kolloid-Zeitschrift bereits bekannt. Des weiteren beteiligten sich an der Mitgestaltung des Buches: J. H. Bauer und E. G. Pickels, New York; G. Boestad, Stockholm; E. O. Kraemer und J. B. Nichols, Wilmington; O. Lamm, Upsala; A. S. Mc Farlane, London, und R. Signer, Bern.

Das Buch gliedert sich in folgende Teile: Theorie der Sedimentation; Konstruktion und Handhabung der Ultrazentrifuge; Meßmethoden und schließlich Ergebnisse. Wesentliche Kapitel wie die elementare Theorie der Sedimentation im Zentrifugalfeld sowie Grundlagen der Konstruktion und Messung mit der Ultrazentrifuge ebenso wie konstruktive Einzelheiten spezieller Zentrifugentypen stammen aus Svedberg's Feder selbst. Besonderen Wert erhält das Buch dadurch, daß die bis in die neueste Zeit mit den Methoden der Ultrazentrifuge erhaltenen experimentellen Befunde in nunmehr zusammenfassender Darstellung vorliegen. Der Interessent kann sich also jederzeit über den Stand dieses Forschungszweiges orientieren. Im Hinblick auf die zunehmende Bedeutung der Ultrazentrifugen-Methode für die physikalisch-chemische, kolloidchemische, biochemische und medizinische Forschung ist daher die vorliegende zusammenfassende Darstellung sehr zu begrüßen.

Das Buch bedarf keiner besonderen Empfehlung. Der Name The Svedberg bürgt allein für seinen Wert. H. Erbring (Leipzig).

Absolutkolorimetrie. Von Dr. A. Thiel, a. o. Professor der physikalischen Chemie, Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. 215 Seiten mit 14 Abbildungen im Text. (Berlin 1939, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 10.80.

Dieses Buch bildet einen gewissen vorläufigen und zusammenfassenden Abschluß in der Entwicklung einer neuen exakten Methodik der quantitativen Analyse, um die der Verfasser mit seinen Mitarbeitern seit mehr als 10 Jahren bemüht gewesen ist. Werdegang und Merkmale dieser an die übliche, Vergleichslösungen benutzende Kolorimetrie anknüpfenden Methode werden etwa durch folgende Gesichtspunkte gekennzeichnet: Verwendung monochromatischen Lichtes und Messung der Helligkeitsabnahme (wie bei der Spektralphotometrie), Verzicht auf Vergleichslösung und Übergang von der vergleichenden zur absoluten Helligkeitsmessung unter Heranziehung eines universellen Lichtschwächungsmittels in Form einer den Erfordernissen der Laboratoriumspraxis angepaßten Graulösung, und endlich: Ersatz dieser letzteren durch eine Graukeileinrichtung, wobei aber deren Skalenablesungen auf Schichthöhen der universellen Graulösung von bestimmtem Extinktionsmodul ausgewertet werden.

Für dieses neugestaltete Verfahren hat A. Thiel als angemessensten den Namen Absolutkolorimetrie gewählt, der sich, trotz gewisser grundsätzlicher Einwendungen, wohl zum feststehenden Begriff einbürgern wird, falls er nicht bald durch einen noch treffenderen ersetzt werden sollte. Um die technische Ausrüstung der Kolorimetereinrichtungen für die absolutkolorimetrische Methodik haben sich, wie Verf. im Vorwort besonders hervorhebt, die optischen Werke Ernst Leitz in Wetzlar verdient gemacht.

Der Fortschritt des neuen Verfahrens liegt einmal im Wegfall der bisherigen, mit der Bereitstellung der Vergleichslösungen verbundenen Schwierigkeiten, zum anderen in der auf dem Wege der Helligkeitsmessung erheblich gesteigerten Genauigkeit der Bestimmungen. Diese Vorzüge gegenüber der altgebräuchlichen Kolorimetrie haben der Absolutkolorimetrie A. Thiels bereits vielfachen Eingang in die quantitative Analyse verschafft.

Im ersten Teil des Buches werden in knapper und ungemein klarer, durch gute Abbildungen unterstützter Darstellung Entwicklung und Prinzipien der Methode sowie Einrichtung und Handhabung ihrer apparativen Hilfsmittel behandelt. Im zweiten Teil sind die einzelnen, im Marburger Institut ausgearbeiteten bzw. überprüften absolutkolorimetrischen Bestimmungsmethoden in Form gründlicher Arbeitsanweisungen zusammengestellt, sowohl Verfahren für allgemeine analytisch-chemische Zwecke, wie in besonderer Reichhaltigkeit Bestimmungen auf biologisch-medizinischem Gebiet, wo die Absolutkolorimetrie vor allem zur Lösung analytischer Aufgaben berufen erscheint.

Das inhaltsreiche, dabei übersichtliche und handliche, überdies vorzüglich ausgestattete kleine Werk muß als besonders wertvoller Zuwachs unserer analytischen Literatur begrüßt werden.

Heinrich Menzel (Dresden).

Elektrochemie geschmolzener Salze. Von Dr.-Ing. habil. Paul Drossbach. VI, 144 Seiten, mit 36 Textabbildungen. (Berlin 1938, Verlag Julius Springer.) Preis geh. RM 12.—.

Inhalt: Allgemeiner Teil. I. Thermodynamische Grundlagen. II. Elektromotorische Kräfte. III. Leitfähigkeit und Dichten geschmolzener Salze. IV. Das Faraday'sche Gesetz. V. Energieverbrauch. VI. Meßmethoden der Polarisationsspannung. VII. Apparate zur Elektrolyse geschmolzener Salze. — Spezieller Teil. 1. Alkalimetalle. 2. Erdalkalien. 3. Erdmetalle. 4. Schwermetalle.

Ebenso wie eine moderne Darstellung der gesamten Elektrochemie fehlt, so ist im besonderen auch das Sondergebiet der Elektrochemie geschmolzener Salze seit langem nicht zusammengefaßt worden. P. Drossbach, der seit Jahren über dieses Gebiet arbeitet, hat sich im vorliegenden Buch dieser letzteren Aufgabe unterzogen. Ohne besonders auf die technischen Prozesse einzugehen, zielt er hauptsächlich auf die wissenschaftlichen Grundlagen und auf (viel eigene) Laboratoriumsergebnisse ab. Die Kenntnis der Elektrochemie wässeriger und nichtwässeriger Lösungen wird vorausgesetzt. Da er mit Recht bedauert, daß die Gesetze der Thermodynamik noch nicht genügend Allgemeingut der Chemiker, sowohl der studierenden wie der in der Industrie stehenden, sind, bringt er zunächst eine ziemlich umfangreiche Einführung in die wichtigsten thermodynamischen Grundlagen. Man hätte wohl auch auf eine der bekannten guten Darstellungen, z. B. Schottky, verweisen können, wenigstens aber die Gleichungen erprobten Systemen etwas mehr anpassen können. Z. B. wird meist eine Energieänderung mit $U_{Ende} - U_{Anfang}$, nicht wie hier umgekehrt bezeichnet. Interessant und, für sich betrachtet, sehr verdienstvoll ist die ziemlich umfangreiche Zusammenfassung der van Laar'schen Gedankengänge über die van der Waals'sche Zustandsgleichung realer Systeme,

insbesondere sind wohl die van Laar'schen Näherungsregeln über die Additivität der van der Waals'schen Konstanten a und $\sqrt{b}$ nicht so bekannt, wie man wünschen kann. Ob allerdings die Anwendung dieser Theorie auf die Ionenschmelzen alle diesbezüglichen Hoffnungen erfüllt, kann wohl, trotz einer gewissen Konzentrationsunabhängigkeit der starken interionischen Kräfte, noch nicht als bewiesen gelten.

Das mehrfach zum Ausdruck gebrachte Ziel einer vorwiegend systematischen, wissenschaftlichen Anregung des Lesers durch das Buch müßte notwendig gerade bei der Einführung in die elektromotorischen Kräfte (A, II) zur Geltung kommen. Die Darstellung von deren Grundlagen berücksichtigt erfreulicherweise, im Gegensatz zu vielen anderen auch neueren Darstellungen, auch das Einzelpotential an der Phasengrenze Metall 1/Metall 2. Auch ist die Verwendung des chemischen Potentials μ, z. B. in der wichtigen Formel (56), zu begrüßen. Die diesbezügliche Einführung S. 56 dürfte aber den, der noch nicht genau Bescheid weiß, kaum befriedigen und überzeugen. Formel 54 z. B. ist zu umständlich, und unklar, wenn auch noch richtig. In Formel (55) und den folgenden dagegen wird man kaum einsehen, warum die gemeinte chemische Grundarbeit mit einer „Löslichkeitskonstante" K in Verbindung gebracht und veranschaulicht werden soll, warum $2\,\mu_{(e)}$ ausgerechnet mit dem (auf die Lösung bezogenen) μ_{Zn^+} zusammengefaßt wird und warum dann für K noch die „Sättigungskonzentration s" eingeführt wird usw. Da in der Darstellung die Dipolanteile und die davon abhängenden Grenzflächenpotentiale X nicht berücksichtigt werden, kann selbst diese Art der Rettung der Nernst'schen Lösungstension nicht als richtig gelten. Mit Recht werden S. 58 die hieraus oft abgeleiteten absoluten Ionenkonzentrationen als bedeutungslos bezeichnet. Weitere Bedenken wird wohl die Ableitung (S. 66) des Anodenpotentials beim Fachmann hervorrufen. Hier wird nicht nur die Annahme der Konzentrationspolarisation stillschweigend aber nicht gesichert vorausgesetzt, sondern es wird auch ohne Grund die bloße Konzentrationsabhängigkeitsaussage über ein Einzelpotential als dessen Absolutwert angegeben.

Diese kritischen Bemerkungen seien gestattet, weil das Buch dem Praktiker gerade systematische wissenschaftliche Gründlichkeit vermitteln will und das Ziel in Aussicht stellt, daß es dann „keine ungelösten Rätsel mehr gibt" (S. 143). Der nicht schon Eingeweihte wird wohl dieses Ziel durch das Studium der theoretischen Grundlagen in dem Buch kaum erreichen können. Dagegen sei gern anerkannt, daß in den mehr auf Laboratoriumsergebnisse gerichteten Abschnitten eine Fülle wertvoller Einzelheiten zusammengestellt ist, die der Experimentator sonst wohl nicht so eng zusammengefaßt findet. Da ferner, wie eingangs erwähnt, eine moderne Monographie über dieses Gebiet sonst nicht vorhanden ist, wird man im Bedarfsfall gern zu der vorliegenden Darstellung greifen. E. Lange (Erlangen).

Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). Von Wilhelm Jander-Frankfurt a. M. XII, 415 Seiten mit 39 Abbildungen. (Leipzig 1939, Verlag von S. Hirzel.) Preis geb. RM 8.—.

Das vorliegende Werk ist als Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum gedacht, an Hand dessen der Anfänger nicht nur in die analytische, sondern auch in die allgemeine anorganische Chemie eingeführt werden soll. Das Werk vermittelt also dem Anfänger neben der „Kunst des Analysierens" auch die Grundkenntnisse der präparativen anorganischen Chemie. Die Grundbegriffe sowohl der analytischen wie der anorganischen Chemie werden klar und anschaulich in für den Anfängerunterricht geeigneter Form entwickelt. Zum Beispiel Ionenlehre, das chemische Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt usw.

Dem Zweck des Buches entsprechend werden zunächst in mehreren Kapiteln in Form von theoretischen und praktischen Vorbemerkungen einige physikalische und chemische Grundlagen sowie die wichtigsten chemischen Arbeitsweisen und Handgriffe vermittelt. Das Grundwissen wird zunächst durch Behandlung der Elemente Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff erweitert. Die andern Elemente werden dann nach dem Analysengang behandelt. Die Darstellung der analytischen und präparativen Grundlagen ist sehr klar, die Angaben sind durchweg zuverlässig. Das Werk wird sicherlich bei den Studierenden, denen es zur Einführung von der jeweils zuständigen Institutsleitung vorgeschrieben wird, großen Anklang finden.
F. Fehér (Dresden).

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Von Dr. phil. habil. Siegfried Koller, Vorstand der statistischen Abteilung des Kerckhoff-Herzforschungs-Institutes Bad Nauheim, Dozent an der Universität Gießen. VIII, 74 Seiten, mit zahlreichen Tafeln im Text und auf 4 Lichtdrucktafeln. (Dresden 1940, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Dieses Buch ist einem allgemein verbreiteten praktischen Bedürfnis entsprungen, denn die Beurteilung statistischer Zahlen ist vor allem Aufgabe von Männern des praktischen Lebens, die im allgemeinen eine Kenntnis der Methoden der wissenschaftlichen Statistik weder besitzen noch benötigen. Von den theoretischen Grundlagen wurde daher in das Buch nur soviel aufgenommen, wie zum Verständnis des Sinnes praktisch wichtiger, allgemein verwendbarer Methoden und ihrer praktischen Durchführung notwendig ist.

Es wird durch dieses Werk die Möglichkeit gegeben, statistische Zahlen unter möglichster Ausschaltung von Formeln nach dem Materialumfang zu beurteilen und dabei überall den logischen und sachlichen Sinn der Zahlenprüfung deutlich zu erkennen. Das Ziel wird durch Verwendung aller Arten von graphischer Darstellung, wie Doppelskalen, Kurven, Fluchtlinien und Netztafeln erreicht. Bei letzteren, 4 an der Zahl, kommen die Kurven trotz dichtem Netz klar zur Geltung. Die Art der Verwendung dieser Hilfsmittel wird an Hand von 31 verschiedensten Wissensgebieten entnommenen Beispielen erläutert, nachdem in der Einleitung die theoretischen Grundbegriffe ausreichend erklärt wurden. H. Sirk (Wien).

Some properties of the chlorophyll in relation to its biological function. Von Eduard Albertus Hanson. (Proefschrift, Rijksuniversiteit Leiden.) 90 Seiten mit 36 Abbildungen. (Gouda 1939, Koch & Knuttel.) Ohne Preisangabe.

Neben dem nach Willstätter und Stoll (1913) in Kristallform hergestellten Chlorophyll werden auch monomolekulare Lagen auf Wasser röntgenographisch untersucht, ebenso nach Ersatz des Mg durch Zn, Cu, Pb und Hg. Eine Fe-Verbindung

konnte bisher nicht hergestellt werden. — Die Dimensionen des Chlorophyllmoleküls sind 3,87, 15,48 und 15,62 Å. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Einführung in die technische Fließkunde. Von G. W. Scott Blair. Deutsche Ausgabe von H. Kauffmann. VIII, 132 Seiten, mit 20 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Dresden und Leipzig 1940, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 8.—, geb. RM 9.—.

Der Verfasser gibt in der kurzen Monographie eine ziemlich vollständige Übersicht über die Phänomenologie der „anomal fließenden" Stoffe. Insbesondere die technische Bedeutung der „Fließkunde" (Rheologie) wird an sehr vielen Beispielen, wenn auch nur kurz, gebracht. Die theoretischen Ansätze zur Erfassung der Materialeigenschaften sind, wenn auch nicht systematisch, ebenfalls angeführt.

Das Buch, wie aus dem Vorwort ersichtlich ist, wurde aus Vorträgen des Verfassers zusammengestellt. Dieses ist in der Ausführung sehr deutlich zu spüren: eine Systematik bzw. eine straffere Einteilung des Stoffes wird nicht angestrebt. Die theoretischen Grundlagen der Fließkunde z. B. sind in Bruchstücken in Kap. 3, 4, 7 und 8 gegeben, während das Fließen der reinen Flüssigkeiten in Kap. 1 und die Formeln von Einstein und v. Smoluchowski erst in Kap. 12 erscheinen.

Wie es weiterhin in Vorträgen zu erwarten ist, sind Versuchszahlen über die Fließeigenschaften der behandelten Stoffe nur in beschränkter Zahl gegeben, die Phänomenologie wird in den Vordergrund gerückt.

Auch die Eigenschaften bestimmter Stoffe, z. B. der Boden- bzw. Tonsuspensionen sind in Kap. 3, 4, 6 und 8 in Abschnitten behandelt, ohne eine Übersicht über alle Eigenschaften zu geben.

Zusammenfassend ist indessen zu sagen, daß das Buch sehr anregend geschrieben ist und zur allgemeinen Orientierung über das Gebiet sehr wohl geeignet ist. Zu einer Anwendung der Ausführungen in der Praxis ist der Text zu knapp, was bei einem Umfang von 132 Seiten natürlich nicht verwunderlich ist.

Philippoff (Berlin).

Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe. Von Karl Micksch. 326 Seiten. (Stuttgart 1939, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis in Leinen geb. RM 9.—.

Das vorliegende Taschenbuch ist vor allem für den Praktiker gedacht und verzichtet deshalb auf theoretische Ableitungen und Formeln. In leicht übersichtlicher und zweckmäßiger Gliederung bringt der Verfasser einen wirklich umfassenden Überblick über die Rohstoffe der Kitte und Klebstoffe, ihre Zubereitung und Verarbeitung. Dabei ist die Umstellung der Industrie auf heimische Ausgangsmaterialien bereits berücksichtigt. Zahlreiche Rezeptbeispiele handelsüblicher Fabrikate, die Wiedergabe der Lieferbedingungen, Prüfverfahren und behördlich bestimmten Analysengänge für Schiedsuntersuchungen aller Klebstoffgruppen, sowie viele Hinweise über Schrifttum, Prüfanstalten und zuständige Behörden machen das Buch zu einem wertvollen Nachschlagewerk für den Betriebschemiker, dem häufig die Patent- und Fachliteratur nicht ohne weiteres zur Verfügung steht. Das Büchlein wird sich sicher rasch einen großen Freundeskreis erwerben. H. Kauffmann (Leipzig).

Die naturwissenschaftlichen Grundlagen des Kochens und der Ernährung. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der Kolloidchemie. Von Dr. Wilhelm Ziegelmayer, Oberregierungsrat beim Oberkommando des Heeres. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. VIII, 209 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen. (Langensalza—Berlin—Leipzig 1940, Verlag von Julius Beltz.) Preis brosch. RM 5.—.

Es ist nicht verwunderlich, daß von diesem bereits 1929 empfehlend besprochenen Buch jetzt die zweite Auflage vorliegt. Sie ist gegenüber der ersten hinsichtlich der gesteckten Ziele nicht verändert, hinsichtlich des Wesens und Aufbaues aber neu gestaltet worden.

Gerade die heutige Zeit, in der die vom Verfasser vorgezeichneten Wege der Erforschung der Vorgänge beim Zubereiten der Speisen mehr denn je Bedeutung für den Einzelhaushalt und die Gemeinschaftsverpflegung haben, ist dazu berufen, die „neue Wissenschaft", die das Buch vermittelt, bei uns in Deutschland zu höherem Ansehen gelangen zu lassen, als dies bisher der Fall war — im Gegensatz etwa zu den angelsächsischen Ländern. Denn darüber besteht kein Zweifel, daß der Kochkunst, die die wichtige Aufgabe hat, die Speisen nach den Grundsätzen der Ernährungslehre zuzubereiten, bisher viel zu wenig Bedeutung beigemessen wurde, ja daß man sie als etwas Nebensächliches behandelte. In letzter Linie ist dafür der mangelhafte Unterricht in den Naturwissenschaften und besonders auch in der Anthropologie in den Volks- und Mittelschulen verantwortlich zu machen. Sonst könnte es nicht möglich sein, daß auch „naturwissenschaftlich Gebildete" keine rechte Vorstellung davon haben, welch inniger Zusammenhang zwischen dem Geschmack der Speisen und ihrer Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit besteht und wie die Kochkunst erst die Grundbedingungen für unser körperliches, geistiges und seelisches Wohlbefinden schafft.

Das anerkennende Lob, das die erste Auflage des vorliegenden Buches gefunden hat, gilt alles in allem auch für die jetzt erschienene zweite. Der Stoff ist so geordnet und dargestellt, daß das Buch zweckmäßig auch zu Unterrichts- und Lehrgangszwecken in Haushaltungsschulen usw. herangezogen werden kann. Besonderes Interesse wird es auch beim Kolloidchemiker finden; denn die Basis für die Beurteilung und Verarbeitung der Lebensmittel ist die Kolloidchemie. In der Küche wird nichts anderes als praktische Kolloidchemie getrieben, und der Ausnützungswert der Lebensmittel ist wesentlich von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus zu beurteilen. In dieser Richtung ist noch viel wissenschaftliche Arbeit zu leisten, wozu in erster Linie der Kolloidchemiker berufen ist.

R. Dietzel (Erlangen).

Berichtigung.

In der Arbeit von v. Buzágh und Erényi, „Über die Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten", im vorigen Hefte (Kolloid-Z. **91**, 192) steht die Figur 1 auf dem Kopfe.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 90 und 91

(1940)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**90** oder **91**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Die Feinstruktur von Eiweißstoffen des Organismus als Ausdruck seiner ererbten Gesamtkörperstruktur. R. **90**, 110
— Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. B. **90**, 128
Abegg, R., F. Auerbach und J. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. B. **90**, 248
Ackermann, A., Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes. O. **90**, 26.
Adair, G. S., und A. B. Keys, Eine Mikromethode zur Bestimmung der Basen durch Elektrodialyse. R. **91**, 83
Agde, G., und K. E. Vetter, Die Ursachen der Braunkohlenbrikettbildung. R. **90**, 239
Ahlberg, J. D., Adsorptionsgeschwindigkeit für Wasserdampf aus Luft durch Kieselgel. R. **90**, 349
Albrecht, E., s. E. Manegold
— J., Drucktechnische Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier. R. **90**, 236
Alimowa, P. P., s. W. A. Rybnikow
Allara, E., und A. Policard, Mikroveraschung von lipoidreichen Geweben nach dem Verfahren von Schultz-Braun. R. **90**, 125
Allard, C. E., s. W. G. Parks
Alvarez, Cl., s. J. W. Mc Bain
Anderegg, F. O., Die Festigkeit von Glasfasern. R. **90**, 116
Andreasen, H. M., Die Feinheit fester Stoffe und ihre physiologische Bedeutung. B. **91**, 95
Andrée, K., Rezente und fossile Sedimente. Erdgeschichte mit oder ohne Aktualitätslehre. R. **91**, 200
Angelescu, A., und St. Szász, Kolloidchemie der Systeme Seifen—Kresol—Wasser: Die Viskosität von Stearatlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol. O. **90**, 302
Anson, M. L., Reaktion von Jod und Jodazetamid mit nativem Eialbumin. R. **91**, 82
Ant-Norinen, G., Die Konstitution der Zellulose, besonders hydrolytische Versuche. R. **90**, 237
Antwerpen, F. J. van, Strategische Rohstoffe. R. **90**, 123
Appel, G., s. F. Haurowitz
Ardenne, M. v., Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage. R. **91**, 73
— Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung. R. **91**, 86
Arisz, W. H., und P. J. S. van Dijk, Wert der plasmolytischen Methode für den Nachweis der aktiven Asparaginaufnahme durch Vallisneria-Blätter. R. **91**, 202
— und Oudman, Absorption und Transport von Asparagin in den Blättern von Vallisneria. R. **91**, 81
— und J. Oudman, Einfluß der Aggregation auf den Transport von Asparagin und Koffein in den Tentakeln von Drosera capensis L. R. **91**, 202
Arrhenius, S., Dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen. R. **91**, 320
Artus, F. v., Kaseinfarben. R. **90**, 121
Asai, Y., Einfluß von Kupfersalzen, organischen Säuren und Salzen auf Chlorsilber-Emulsionen. R. **90**, 230
Aschoff, L., Thrombose und Embolie. R. **90**, 227
Ashman, G. W., s. S. Werthan
Assaf, A. G., und E. K. Gladding, Wertminderung von Mineralöl. Ein verbesserter Grignard-Apparat. R. **90**, 122
Asloglou, E., Selen-Tonungsverfahren für Photographie. R. **90**, 117; **91**, 203
Astbury, W. T., Proteine unter Röntgenstrahlen. R. **91**, 200
Auerbach, F., s. R. Abegg
— R., Kolloidphysik disperser Gase. R. **90**, 114

Babcock, E. B., Was ist Vulkanisation? R. **91**, 87
Bain, J. W. Mc, und Cl. Alvarez, Sedimentationsgleichgewicht der Saccharose in der einfachsten, durch Luft angetriebenen Kreiselultrazentrifuge. R. **90**, 106
Baker, E. M., s. G. W. Stroebe
Bakes, A., s. E. A. Kocsis
Ballentine, R., Bildtonung durch Farbstoffkuppelung. R. **90**, 117
Balsbaugh, J. C., und J. L. Oncley, Die Wertminderung von Isolieröl. R. **90**, 123
Bancelin, J., und Y. Crimail, Unterscheidung der gefällten (Kompositions-) und der mechanisch gemischten (Misch-) Pigmente aus Titandioxyd und Bariumsulfat. R. **90**, 242
Bancher, E., Zellphysiologische Untersuchungen über den Abblühvorgang bei Iris und Gladiolus. R. **90**, 109
— Mikrurgische Untersuchungen an pflanzlichen Zellkernen. R. **90**, 359; **91**, 83
Banerji, S. K., Austausch elektrischer Ladungen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen bei mechanischen Kraftwirkungen. R. **90**, 351
Bank, O., und H. G. Bungenberg de Jong, Metachromasie. R. **90**, 242
Barcroft, H., Fortschritte in der Papierherstellung und -färberei. R. **90**, 365
Bardenheuer, P., und R. Bleckmann, Die Primärkristallisation des Stahles: Unterkühlbarkeit und Keimbildung im flüssigen Zustand. R. **90**, 363
Barron, H., Plastische Massen aus Kautschuk. R. **90**, 232
Batchelor, H. W., Untersuchungen an Kieselsäuregallerten. R. **91**, 71
Battro, A., s. M. Castex
Bauer, A., Die spezifisch leichten Zirkone. R. **90**, 109
Baukloh, W., Einwirkung von Wasserstoff auf Metalle. R. **90**, 228
Baver, L. D., s. N. S. Hall
Baxter, G. P., Durchtritt von Helium durch Pyrexglas. R. **90**, 350
— J. P., und J. G. Moore, Eigenschaften und Verwendung von Chlorkautschuk. R. **90**, 118
Becker, W., Das Stabilisieren von chloriertem Kautschuk. R. **90**, 232

Beeck, O., Katalytische Wirksamkeit und Kristallorientierung von Metallfilmen. R. **91**, 319
Beerwald, A., Diffusion verschiedener Metalle in Aluminium. R. **91**, 85
Behre, J., Plastizitätsmessungen in der Gummiindustrie. R. **90**, 231
— und K. Göhde, Eine neue Untersuchungsmethode zur Bewertung von Füllstoffen für die Gummiindustrie. R. **90**, 231
Behrens, M., Verteilung der Lipase und Arginase zwischen Zellkern und Protoplasma der Leber. R. **90**, 110
Beischer, D., Abscheidungsformen des Eisens bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase. R. **91**, 84
Belkin, M., und M. J. Shear, Chemische Untersuchungen an Tumorgewebe. R. **91**, 76
Benedicks, C., Die Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl. O. **91**, 217
Berg, W. F., Kristallwachstum aus Lösungen. R. **90**, 104
— Bildung des latenten photographischen Bildes bei tiefen Temperaturen. R. **90**, 117
Beri, M. L., s. J. L. Sarin
Berliner, E., Beziehungen zwischen Klebergehalt und Kleberbeschaffenheit im einzelnen Weizenkorn und bei den Weizenrassen. R. **90**, 124
— Verteilung von Klebergehalt, Klebereigenschaft und diastatischer Kraft auf die verschiedenen Korngrößen des Weizens. R. **90**, 124
— Wirkung der Vorbereitung auf die inneren Eigenschaften des Weizenkorns. R. **90**, 124
— Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zeit bei der Weizenkonditionierung. R. **90**, 124
Bernauer, F., Rezente Erzbildung auf der Insel Vulcano. R. **90**, 109
Berndel, J., Filter mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen. O. **90**, 194
Bersin, Th., Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. B. **90**, 248
Berthoud, A., und M. Cruchaud, Wirkung von H_2O_2 auf den photographischen Film. R. **90**, 117
Beuerlein, P., Einfluß von Aluminiumlegierungen auf die Beständigkeit von Bohrölemulsionen. R. **90**, 121
— Neuere Quell- und Imprägnierungsversuche an Preßstoff-Buchsen. R. **90**, 246
Beyschlag, R., Verwertung von Lignit (Xylit) in der Papierindustrie. R. **91**, 324
Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. B. **90**, 128
Bhatnagar, S. S., und P. J. Ward, Eisessig in der Erdölraffination. R. **90**, 122
Biasi, di, Pathologie der Staublungen. R. **90**, 111
Bible, H. H., M. A. Witte und J. W. Donnell, Filtergeschwindigkeit von Ton-Öl-Schlämmen. R. **90**, 241
Biebl, R., Protoplasmatische Ökologie der Meeresalgen. R. **90**, 356
Bierer, J. M., und T. M. Knowland, Kontinuierliche Vulkanisation von Treibriemen. R. **90**, 232
— — Die kontinuierliche Vulkanisation von Bändern. R. **90**, 233
Biscoe, J., C. S. Robinson jr., und B. E. Warren, Röntgenuntersuchung von Borsäure-Kieselsäure-Gläsern. R. **91**, 85
Bishop, J. W., s. A. W. Bull
Bittenbender, W. A., E. F. Degering und P. A. Tetrault, Die bakteriziden Eigenschaften handelsüblicher Antiseptika. Einfluß des p_H. R. **90**, 238
Blake, J. T., und P. L. Bruce, Wirkung des Lichtes auf unvulkanisierten Kautschuk. R. **91**, 87
Bleckmann, R., s. P. Bardenheuer
Blikstad, F., s. W. Brecht
Blin, H., Lignin und gelatinöses Holz für die Herstellung plastischer Massen. R. **90**, 370
Blokker, P. C., R. N. J. Saal und G. W. Nederbragt, Einige physikalische Konstanten von Bitumen. R. **90**, 368; **91**, 91
Blom, A. V., Plastische Formänderungen bei Kunststoffen. O. **90**, 201
Bode, H., und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. B. **91**, 206
Bodenstein, M., Photochemische Sensibilisation. R. **91**, 203
Boer, J. H. de, und J. D. Fast, Diffusion von Wasserstoff durch Eisen bei Zimmertemperatur. R. **91**, 203
— C. Hamaker und E. J. W. Verwey, Die elektrische Abscheidung einer dünnen Schicht gepulverter Stoffe. R. **90**, 221
Boesler, W., Entwicklung und heutiger Stand des I. G.-Hydrierverfahrens. R. **91**, 86
Bokinik, J. D., und Z. A. Iljin, Untersuchungen im Gebiet der optischen Sensibilisierung von Silberhaloiden. R. **90**, 117
Bolland, J. L., und H. W. Melville, Mechanismus der Polymerisation des Chloroprens. R. **90**, 119, 242
Bonner, J., s. K. C. Hammer
Booys, J. de, s. H. L. Bredée
Borries, B. v., und G. A. Kausche, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden. O. **90**, 132
Boström, S., K. Lange, H. Schmidt und P. Stöcklin, Kautschuk und verwandte Stoffe. B. **90**, 376
Bourdillon, J., Osmotischer Druck der Proteinfraktionen der normalen und nephrotischen Menschen. R. **91**, 78
Bowes, J. H., und W. B. Pleass, Formaldehydgerbung. R. **90**, 118
Bowles, K. W., s. T. E. Warren
Braida, A., Wissenschaftliche und betriebstechnische Entwicklung der Kaseinfasererzeugung. R. **90**, 235
Brandt, W., Physiologische Chemie für Mediziner und Physiologen. R. **90**, 248
Brecht, W., und F. Blikstad, Zugfestigkeit des Papiers senkrecht zur Blattebene. R. **91**, 324
Bredée, H. L., und J. de Booys, Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität. O. **91**, 39
Breitenbach, J. W., Der Polymerisationsvorgang. R. **90**, 243
Brewer, R. E., und J. E. Triff, Messung der plastischen Eigenschaften bituminöser Kohlen. Vergleich der Arbeitsverfahren mit den Plastometern nach Gieseler und Davis und dem Dilatometer nach Agde-Damm. R. **90**, 108
Brimhall, B., und R. M. Hixon, Die Starrheit von Stärkepasten. R. **90**, 234
Bristow, J. R., Leitfähigkeit dünner Thalliumschichten auf einer Pyrexglasoberfläche. R. **91**, 319
Brock, N., H. Druckrey und H. Herken, Bedeutung des Kaliums für lebende Gewebe. R. **91**, 321
Broese, S., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient: Adsorption starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung. O. **91**, 20

Broese van Groenou, H., Teeröltränkung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben. B. **91**, 207
Brohult, Sv., s. The Svedberg
Brookman, E. F., s. R. G. W. Norrish
Brooks, B. T., Synthetische organische Chemikalien aus Erdöl. Eine amerikanische Entwicklung. R. **90**, 123
Brother, G. H., Plastische Materialien aus landwirtschaftlichen Produkten. R. **90**, 126
Brouckère, L., Das Adsorptionsvermögen von Bariumsulfat. R. **90**, 106
Brough, P., Verhinderung der Kristallbildung beim Einbetten von Pflanzen in Paraffin. R. **90**, 369
Broughton, G., Kalziumsulfatmassen. R. **90**, 363
Brown, J. R., s. E. A. Hauser
— T. H., Herstellung optischer Artikel durch Pressen plastischer Massen. R. **90**, 245
Browne, A. W., s. F. K. Schoenfeld
Bruce, P. L., s. J. T. Blake
Bruggencate, P. ten, Stand der Kenntnis von den interstellaren Linien. R. **90**, 354
Bruins, P. F., und W. H. Gardner, Verpackung von Schellacklack. R. **91**, 91
Bruyn, P. de, Einfluß von Phenolen auf die Sudanfärbung der Leukozyten. R. **91**, 93
Bryson, C., Trockneradsorption und Trocknungsverzögerung. R. **91**, 90
Bückemann, H. J., Fungizide Mittel. R. **91**, 324
Bull, A. W., J. W. Bishop, M. H. Orbangh und E. H. Wallace, Elektroformenbau aus Eisen. Der Echo-Prozeß. R. **91**, 322
Bungenberg de Jong, H. G., L. Teunissen-van Zijp und P. H. Teunissen, Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte: a) Sphingomyelin. b) Stellung des Rubidiums und Zäsiums in der Wirkungsreihe der Alkalikationen. O. **91**, 311
— s. a. O. Bank
Buswell, A. M., und M. Suter, Ammoniakbeseitigung bei der Wasserbehandlung. R. **90**, 368
Butterworth, S. W., und W. J. Collick, Einige mikrophotographische Studien von Teig- und Brotstruktur. R. **91**, 324
Buzágh, A. v., und E. Erényi, Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten. O. **91**, 191
— — Einfluß starker Elektrolyte auf die Viskosität von Quarzsuspensionen. O. **91**, 279

Caesar, G. V., und M. L. Cushing, Klassifizierung von Stärkederivaten. Bedeutung der $Ba(OH)_2$-Methode. R. **90**, 234
Caglioti, V., und G. Milazzo, Reaktionsvermögen der α- und γ-Modifikation des Eisenoxydes. R. **91**, 319
Campbell, J. A., Krebs der menschlichen Lunge und Tierversuche. R. **90**, 113
— Krebserzeugende Stoffe in der Atmosphäre. R. **90**, 113
Carlsson, G. E., Qualitätsbeurteilung von Zeitungspapier mit Hilfe einer neuen laboratoriumsmäßigen Probedruckmethode. R. **91**, 88
Carman, P. C., Wirkungsart von Filterhilfsstoffen. R. **90**, 241
Carroll, J., s. J. C. Fardon
Carthy, J. F. Mc, s. L. F. Green
Caruso, C., s. R. Savelli
Casimir, E., und C. Creanga, Eigenschaften der auf natürlichem Wege aus dem Rohöl abgesonderten wachsartigen Rückstände (Erdölwachse). R. **90**, 237
Cassell, G. W., s. R. A. Schatzel
Castex, M., A. Battro und A. Gorodner, Die Proteine des Blutserums bei arterieller Blutdrucksteigerung. R. **90**, 355
Cathcart, W. H., und St. V. Luber, Das Einfrieren als ein Mittel, das Altbackenwerden von Brot zu verzögern. R. **90**, 237
Catton, N. L., und D. F. Fraser, Einfluß von Pigmentzusätzen auf Neoprenemischungen vom Typ G. R. **90**, 365
Cayeux, L., Dolomite und Feuerstein der suessonischen Phosphatformation von Hodna (Constantine). R. **90**, 109
Chadbourn, R. W., und W. H. Meade, Neue Technik der Handschuhprüfung. R. **91**, 320
Chadwick, T. C., s. S. Palkin
Chao, J.-Y., s. K. Kanamaru
— s. a. J. Seiberlich
Cherbuliez, E., J. Jeannerat und K. H. Meyer, Kollagen und verwandte Substanzen. R. **90**, 119
Chomard, E., Industrie der Kumaron- und Indenharze. R. **90**, 121
Chossy, A. v., Die Silikose bei der Sandsteingewinnung und -bearbeitung im pfälzischen Buntsandsteingebiet. R. **90**, 228
Christiansen, J. A., Intramolekulare Diffusionen. R. **91**, 319
Chwala, A., Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung. B. **90**, 126
Circle, S. J., s. A. K. Smith
Claborn, H. V., s. L. T. Smith
Clark, F. M., Die dielektrische Festigkeit von Isoliermaterial, das mit Mineralölen behandelt worden ist. Einfluß chemischer Faktoren. R. **90**, 123
Clayton, W., und J. F. Morse, Unmittelbare Beobachtung der Emulsionsbildung. R. **90**, 106
Clusius, K., und G. Dickel, Das Trennrohr. R. **91**, 74
Cohn, G., s. J. A. Hedvall
Collander, R., Permeabilitätsstudien an Charazeen: Aufnahme und Abgabe von Kationen. R. **90**, 359
Collick, W. J., s. S. W. Butterworth
Colm, E. M. Mc, Verteilung der Flockengröße im Latexkoagulat. R. **91**, 323
Cook, L. G., Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode. R. **90**, 106
Coolidge, T. B., Ein einfacher Kataphoreseapparat. R. **90**, 222
Correns, A. E., Silberreaktion der Ranvier-Kreuze der peripheren markhaltigen Nerven unter Berücksichtigung der Vitamin-C-Reaktion. R. **90**, 242
— C. W., Die Tone. R. **90**, 107
— und W. v. Engelhardt, Die Verwitterung des Kalifeldspates. R. **90**, 106
— und W. Steinborn, Experimente zur Messung und Erklärung der sog. Kristallisationskraft. R. **90**, 108
Couzens, E. G., J. A. Hetherington und L. W. Turner, Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften industrieller Thermoplastika. R. **91**, 205
Creanga, C., s. E. Casimir
Crimail, Y., s. J. Bancelin
Cruchaud, M., s. A. Berthoud

Cupples, H. L., Eigenschaften wässeriger Lösungen mit Bezug auf Benetzung und Ausbreitung. Mischung von Soda mit n-Capron-, n-Capryl-, n-Caprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäuren. R. **91**, 70
Curtis, F. C., s. Th. H. Ham
Cushing, M. L., s. G. V. Caesar
Cuthbertson, A. C., G. Gee und E. K. Rideal, Die Polymerisation von Vinylazetat. R. **90**, 246

Damerell, V. R., Messung der Oxydation von Schmierölen. R. **90**, 122
Danckwortt, P. W., und J. Eisenbrand, Luminеszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. B. **91**, 94
Daniel, F. K., Dispersion von Pigmenten im wässerigen Medium: Mechanismus und Abschätzung der dispergierenden Agenzien. R. **91**, 320
Davis, T. W., s. J. E. Ricci
Dean, J. N., Guttapercha und Balata bei der Isolierung von Unterseekabeln. R. **90**, 232
Degering, E. F., s. W. A. Bittenbender
Dehlinger, M., s. K. Sommermeyer
Deifel, H., s. R. Fricke
Déjardin, G., und R. Falgon, Leuchtende Entladung in einem Gas bei Anwesenheit von Chlornatrium. R. **91**, 71
Dekeyser, W., und J. A. Prins, Kristallisation durch Pulverisieren. R. **91**, 75
Delp, M., s. R. H. Major
Demerec, M., Chromosomstruktur, gesehen von einem Genetiker. R. **91**, 81
Derr, R. B., und C. B. Willmore, Entwässerung organischer Flüssigkeiten mit aktivem Aluminiumoxyd. R. **90**, 223
Descreux, V., s. R. M. Herriott
Deutschbein, O., s. R. Tomaschek
Dickel, G., s. K. Clusius
Diemair, W., und H. Fox, Die Chemie der „natürlichen" Antioxydantien. R. **90**, 367
Dijk, P. J. S. van, s. W. H. Arisz
Docking, A. R., und E. Heymann, Lyotrope Serien: Adsorption von Salz an Gelatine. R. **90**, 120
Dognon, A., und C. Piffaud, Wirkung verschiedener Strahlungen auf Oberflächenfilme von Proteinen. R. **91**, 320
Dolan, M. E., s. C. C. Lucas
Dolmetsch, H., und F. Reinecke, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Verteilung der Polymerisationsgrade in der Zellulose. R. **91**, 89
Dominik, W., und M. Haus, Die Zusammensetzung polnischer Kiefernharze und die in ihnen während des Lagerns eintretenden Veränderungen. R. **90**, 121
Donnan, F. G., Eigengesetzlichkeit der theoretischen Biologie. R. **90**, 111
Downs, C. R., Luftkonditionierung. R. **90**, 240
Dressnandt, H., und W. Schottky, Deutung des antiferromagnetischen Umwandlungspunktes beim Vanadindioxyd. R. **91**, 75
Droßbach, P., Elektrochemie geschmolzener Salze. R. **91**, 326
Druckrey, H., H. Herken und N. Brock, Bedeutung des Kaliums für lebende Gewebe. R. **90**, 110
— s. a. N. Brock
Düll, B., und T. Düll, Kosmisch-physikalische Störungen der Ionosphäre, Troposphäre und Biosphäre. R. **90**, 225
Dunken, H., J. Klapproth und K. L. Wolf, Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten. O. **91**, 232
Dürrenmatt, K., s. V. Kohlschütter
Dwyer, C. M., s. J. R. Loofbourow
Dyeß, J. B., und H. A. Miley, Anlauffilme auf Kupfer. R. **91**, 319

Ebbecke, U., Die mechanischen und Materialeigenschaften des Fibrins. O. **91**, 134
Ebihara, Ts., s. A. Fujita
Eckel, E. B., Gasblasen als Kerne von Oolithen. R. **90**, 108
Ecker, E. E., s. L. Pillemer
Eckstein, F., Die Kapillaritätskonstante als ökologischer Faktor im Leben der Stechmückenlarven. R. **91**, 77
— Grundlagen der Bekämpfung der Stechmückenbrut durch oberflächenaktive Substanzen. R. **91**, 205
Edsall, J. T., J. P. Greenstein und J. Mehl, Denaturierung des Myosins. R. **90**, 222
Edwards, O. F., und L. F. Rettger, Die Beziehung einiger Respirationsenzyme zur Maximaltemperatur des Wachstums von Bakterien. R. **90**, 226
Eggers, H., und H. Mohr, Eine Apparatur zur Redoxmessung. R. **90**, 362
Eggert, J. W., Lassen sich Kunststoffe aus Eiweiß elastisch machen? R. **91**, 205
Egloff, G., s. C. L. Thomas
Ehrismann, O., Schädlichkeit von Aluminiumstaub bei der Aufnahme durch die Atemwege. R. **91**, 84
Eibl, K., Das Verhalten der Spirogyra-Chloroplasten bei Zentrifugierung. R. **90**, 358
— Plasmolytische Untersuchungen an den Plastiden von Spirogyra. R. **90**, 358
Eigenberger, E., und A. Eigenberger-Bittner, Aluminiumstearate. O. **91**, 287
Einecke, E., Die elektrothermische Dispersion der Metalle. O. **90**, 196
Einsele, W., Theorie der Dynamik der Mangan- und Eisenschichtung im eutropen See. R. **91**, 320
Eisenbrand, J., s. P. W. Danckwortt
Eisenhut, O., Neue Beurteilungen für Zellwolle. R. **90**, 235; **91**, 204
Eisner, A., s. M. L. Fein
Eitel, W., Die Konstitution des Glases. R. **90**, 229
Elder, A. L., und G. W. Stahl, Eisenoxydhydrosole als Fällungsmittel bei der Abwasserbehandlung. R. **90**, 369
Elo, J. E., Permeabilitätseigenschaften von Hippuris vulgaris L. R. **90**, 113
Elöd, E., und H. Haas-Wittmüß, Verhalten der Zellwollen beim Waschen. R. **91**, 88
Elteren, van, s. A. Voet
Emmert, E. G., s. G. L. Roberts
Endell, K., Der Flüssigkeitsgrad der Silikatschmelzlösungen. R. **90**, 115
— W. Loos und H. Breth, Zusammenhang zwischen kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung. B. **90**, 127
Engel, R. A., Moderne Antiseptika für die Kautschukindustrie. R. **91**, 87
Engelhardt, W. v., s. C. W. Correns
Erbring, H., Aufschluß von Faserrohstoffen durch mehrwertige Alkohole. R. **90**, 120
— Stabilitätsverhältnisse in Organosolen einiger Hochmolekularer. O. **90**, 257
Erényi, E., s. A. v. Buzágh

Erickson, C. C., P. G. Heckel und R. E. Knutti, Blutplasmaproteine, beeinflußt durch Leberschädigung, veranlaßt durch Tetrachlorkohlenstoff und Gummiarabikum. R. **91**, 202
— s. a. G. P. Heckel
Ertl, O., Silbernitrat-Reduktion der Plastiden. R. **90**, 359
Ervin jr., G., s. P. S. Roller
Erxleben, H., s. F. Kögl
Esch, W., Nebenwirkungen beim Mischen und Kneten. R. **90**, 232
Esme, A., Das Talkum-Mineral. R. **90**, 365
Evang, K., Untersuchung bei norwegischen Aluminiumarbeitern über das Auftreten von Asthma bronchiale, akute Kryolithvergiftung und Fluorosis. R. **90**, 114
Evans, U. R., Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. B. **90**, 126
— Das Übertragen dünner Oxydfilme von Metallen auf Zelluloid. R. **91**, 71

Falgon, R., s. G. Déjardin
Fardon, J. C., J. Carroll und V. Ruddy, Stimulierung der Heferespiration durch Strahlungen. R. **90**, 111
Farrington, B. B., und R. L. Humphreys, Einfluß von Druck auf Schmierfette. R. **90**, 122
Fast, J. D., s. J. H. de Boer
Fautrez, J., s. L. Lison
Fein, M. L., A. Eisner, H. M. Cooper und C. H. Fischer, Kennzeichnung der Löslichkeit von Teer und Pech aus der Kohlehydrierung. Bestimmung des Unlöslichen. R. **90**, 366
Feitknecht, W., Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Adsorption. R. **90**, 221
Felix, K., s. R. Otto
Ferguson, C. S., s. P. A. Racicot
Findeisen, W., Regentropfenbildung in reinen Wasserwolken. R. **91**, 200
Findeisen, W., Schauer aus Schichtwolken. R. **91**, 320
— Flugmeteorologische Schneebeobachtungen. R. **91**, 320
Finn, W. J., s. G. Kaufmann
Firdman, J., Das Temperaturoptimum der Wirksamkeit von Enzymen in Abhängigkeit von ihrer Herkunft und ihrem Reinheitsgrad. R. **90**, 355
Fischer, E. J., Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. B. **90**, 251
— F. G., und K. Hultzsch, Bindung des Eisens in Eiweißstoffen. R. **90**, 360
— G., s. W. Seck
— I., Vitale Kernfärbungen bei Stenobothus. R. **91**, 325
— W. v., s. J. M. Kolthoff
Fisher, C. H., G. C. Sprunk, A. Eisner, L. Clarke und H. H. Storch, Hydrierung der gebänderten Bestandteile der Kohle. Fusain. R. **90**, 234
— Detritus und Anthraxylon. R. **90**, 349
— H. L., Die Nomenklatur synthetischen Gummis. R, **90**, 233, 364
Fleiger, A. G., s. J. D. Piper
Flynn, E. J., s. W. Patnode
Foley, M. A., Der Gebrauch von Geweben in der Gummiindustrie. R. **90**, 234
Fonrobert, E., Phenolfreie öllösliche Kunstharze. R. **90**, 122
Foote, H. W., Standardisierung von Thiosulfat mittels Kupfer und Kuprisulfat. R. **90**, 106
Forbes, D. H., Kautex, eine Kork-Kautschukmischung. R. **90**, 233
Foulk, C. W., und J. W. Ryznar, Das Schäumen von Kesselwasser. Die Art, wie Wasser in den Dampf tritt, und Bedingungen, die die Schaumhöhe beeinflussen. R. **90**, 368
Fowler, D. E., Wässerige Kautschukdispersionen. R. **90**, 233
— und W. Thompson, Prüfmethoden für Latex, Latexartikel und künstliche Kautschukdispersionen. R. **91**, 87
Fox, H., s. W. Diemair
Franzisod, Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Methylalkohol. R. **91**, 74
Frazer, D. F., s. M. F. Torrence, N. L. Catton
Fricke, R., und H. Deifel, Die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Kristallart. R. **90**, 350
Frieß, H., Herstellung von synthetischem Staub. R. **90**, 114
— Ein neues Verfahren zur Bewertung der Staubschutzleistung von Atemfiltern. R. **90**, 228
— und H. O. Müller, Staube und Rauche im Übermikroskop. R. **90**, 114; **91**, 84
Fritsch, E., Die Wassereindringung in das Getreidekorn bei müllerisch-technischen Netzungsverfahren. R. **91**, 92
Freudenberg, K., E. Schaaf, G. Dumpert und Th. Ploetz, Neue Ansichten über die Stärke. R. **91**, 72
Frey-Wyssling, A., Analyse der Formdoppelbrechungskurven. O. **90**, 33
Frei, W., Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Erforschung filtrierbarer Vira. R. **91**, 79
Freytag, H., Bedeutung der Strahlungschemie und ihrer Verfahren für die Glaskunde. R. **90**, 230
— und K. Wuhrmann, Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens kristallisierter Zellulose von der Temperatur. R. **91**, 88
Frondel, Cl., Wirkung von Farbstoffen auf die Kristalltracht und die optischen Eigenschaften von Na, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ. R. **91**, 319
Fuchs, O. P., s. H. Thirring
Fuda, M., s. T. Katsuray
Fujita, A., und Ts. Ebihara, Die gebundene Askorbinsäure im pflanzlichen Gewebe. R. **91**, 77
Gardner, H. A., Geringere Mahlarbeit durch Anreiben der Farben in der Wärme. R. **90**, 124
— W. H., s. P. F. Bruins, N. N. Murty
Gawret, J., Der isoelektrische Punkt der Zellulose. Adsorption und Quellung. R. **91**, 324
Gee, G., s. A. C. Cuthbertson
Geigl, E., s. E. Rumpf
Geilenkirchen, Th., Neuzeitliche Putzeinrichtungen im Dienste der Silikosebekämpfung. R. **90**, 228
Geinitz, H., Messungen der Strukturviskosität an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten. R. **90**, 58
Gelei, G. v., Neue Silbermethoden im Dienste der Protistenforschung. R. **90**, 241
Gemant, A., Die Elektro-Abscheidung synthetischer Harze. R. **91**, 325
Germer, L. H., und K. H. Storks, Identifizierung von Aluminiumoxydhydratfilmen. Wichtig bei der Verhütung von Silikose. R. **91**, 84
Gerhardt, G. W., s. G. H. Young
Gerke, R. H., Vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung der Veränderlichkeit von normalem und konzentriertem Latex. R. **91**, 203

Gersch, M., Sonderungsprozesse während der frühen Embryonalentwicklung verschiedener wirbelloser Tiere. R. **91**, 77
Geth, A., Säurehärtende Kunstharzlacke. R. **90**, 232
Gibbons, W. A., Die Kautschukindustrie, 1839 bis 1939. R. **91**, 87
Gies, J. R., Sichtwirkung der Rauchgase und Grundsätzliches über den Entstehungsgrad mechanischer und elektrischer Rauchgasreiniger. R. **91**, 322
Givens, J. W., Einfluß des Drucks auf die Zähigkeit mit Bezug auf die Schmierwirkung. R. **90**, 367
Gladding, E. K., s. A. G. Assaf
Glaser, Ch. J. jr., Carbon Black-Adsorption und seine Wirkung. R. **91**, 70
Glidden, A. A., Thomas Hancock. R. **91**, 87
Gliwitzky, W., Staubexplosionen, ihre Grundlage, und Verfahren zu ihrer Untersuchung. R. **90**, 114
Goemann, H. B., Entgasungskuppen auf den Sedimenten der Niederweser. R. **90**, 225
Goggin, W. C., s. L. A. Matheson
Göhde, K., Viskositätsmessung an zähen Flüssigkeiten bei steigenden Temperaturen. R. **91**, 74
— s. a. J. Behre
Goldis, F., Das Vielzellenglas und seine Eigenschaften. R. **90**, 229
Gordon, N. T., F. Seitz und F. Quinlan, Die Schwärzung der Zinksulfidphosphore. R. **90**, 118
Gottwald, F., Meßverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitzahl und der spezifischen Wärme von Kunststoffen. R. **90**, 246
Gould, S. P., s. E. O. Whittier
Gralén, N., Das Molekulargewicht des kristallisierten Myogens. R. **91**, 76
— und The Svedberg, „Intraglobulare Reaktionen" und die Zykloltheorie der Proteine. R. **91**, 72
Grange-Neyrand, J., Thermoplastische Harze aus depolymerisiertem Kautschuk. R. **91**, 87
Grassmann, W., und A. Miekeley, Leder und Lederchemie im Vierjahresplan. R. **90**, 230
Graue, G., und N. Riehl, Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxyds. R. **90**, 107
Gray, W. M., s. C. M. Jephcott
Green, L. F., J. F. Mc Carthy und C. G. King, Substratspezifität und Hemmungscharakteristik von zwei Kupfer-Protein-„Oxydasen". R. **91**, 81
Greenstein, J. P., s. J. T. Edsall
Greif, F., s. H. Kautsky
Gremels, H., Einfluß von Harnstoff auf die Nierenfunktion. R. **90**, 112
Grießbach, R., Hertsellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis. R. **90**, 105, 244
Griffioen, K., Ursprung des Lignins in der Zellwand. R. **90**, 227
Grundmann, W., Verfahren und Geräte für Bestimmung der Staubbeimengungen der Luft. R. **91**, 322
Gulick, Was sind die Gene? R. **91**, 77
Günther, P., E. Haagen und F. Gebert, Röntgenbestrahlung eines geschwulsterzeugenden, filtrierbaren Virus. R. **91**, 83

Haagen, E., s. P. Günther
Haas-Wittmüß, H., s. E. Elöd
Haberlandt, H., Nachweis von Porphyrin und anderen organischen Substanzen im Kalkspat und Aragonit. R. **91**, 75
Häbler, C., Physiko-chemische Medizin nach Heinrich Schade. B. **90**, 127
Hadjioloff, A., Rhythmische Wandauskristallisation und Sedimentation von Fettfarbstoffen und Lipoiden aus ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln. R. **90**, 224
Haevecker, H., Forschungsergebnisse 1938 über Getreide, Mehl und Brot. B. **90**, 249
Hall, F. W., H. Levin und W. A. Mc Millan, Bestimmung von gelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen. R. **90**, 122
— N. S., und L. D. Baver, Kolloide Eigenschaften der organischen Bodenstoffe. R. **90**, 354
Ham, Th. H., und F. C. Curtis, Verhalten des Plasmafibrinogens beim Menschen. R. **91**, 79
Hamaker, H. C., Adsorption von Joddämpfen durch Pulver. R. **91**, 70
— s. a. J. H. de Boer
Hamazaki, Y., s. S. Shinkai
Hammer, K. C., und J. Bonner, Photoperiodismus in Beziehung zu Hormonen als Faktoren der Blütenanlage. R. **91**, 83
Hamperl, H., und M. Henschke, Primärvorgang bei der Erythemerzeugung durch ultraviolette Strahlung. R. **90**, 110
Hansen, A., Reinigung und Konzentrierung von Diphtherie-Antitoxin durch Adsorption nach der Autolyse mit Pepsin. R. **90**, 360
Hanson, A. C., und G. O. Inman, Beschränkungen für Zinn als Packmaterial. Allotrope Transformationen. R. **90**, 229
— E. A., Some properties of the chlorophyll in relation to its biological function. B. **91**, 327
Hanstock, R. F., Plastizität. R. **90**, 125
Harkdt, E., Fluor und Zähne. R. **91**, 81
Harley, J. H. A., s. W. W. Russell
Hart, M. J., s. R. J. Norris
Hartmann, M., O. Schartau, R. Kuhn u. K. Wallenfels, Die Sexualstoffe des Seeigels. R. **90**, 225
Hartung, K., Quantitative Bestimmung des Kaseinfasergehaltes in Mischgespinsten. R. **90**, 244
Harvey, W. T., s. S. S. Kurtz jr.
Hasama, B., Potentialschwankungen am Leuchtorgan des Glühwurms. R. **90**, 358
Hasché, E., Wirkung von Kurzwellen auf Gewebezellen. R. **90**, 354
Haurowitz, F., und G. Appel, Chemische Analyse der Komplementbindung. R. **90**, 111
Haus, M., s. W. Dominik
Hausen, J., Stand und Aufgaben der Kunststoff-Prüfung. R. **90**, 244
Hauser, E. A., Alsifilm. R. **90**, 221
— und D. S. Le Beau, Gelbildung und Filmbildung durch kolloide Tone. R. **90**, 115
— und J. R. Brown, Chemische Reaktionen während der Vulkanisation. R. **91**, 87
Haushalter, F. L., Die mechanischen Eigenschaften von Gummi. R. **90**, 233
Hausser, J., Ultrakurzwellen. Physik, Technik und Anwendungsgebiete. B. **90**, 248
Hawk, C. O., s. L. L. Hirst
Hayden, E. M., Lacküberzüge für Gummiartikel. R. **90**, 233
Heckel, G. P., C. C. Erickson, C. L. Ynile und R. E. Knutti, Blutplasmaproteine, beeinflußt durch intravenöse Injektion von Gummiarabikum. R. **91**, 202
— s. a. C. C. Erickson
Hedvall, J. A., und G. Cohn, Photoaktivierung von Festkörpern und ihre Wirkung auf die Adsorption. R. **90**, 106

Heeren, J. G., und O. Seuberling, Unterschiedliche Wirkung von Ultraviolett- und Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper. R. **91**, 83
Hegemann, F., Erzmikroskopische und geochemische Untersuchungen zur Bildungsweise der Kieserzlagerstätte Oeblarn (Steiermark). R. **90**, 109
Heidt, K., Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormer Konstitution. R. **90**, 357
Hein, F., Änderung der Azetylcholinwirkung durch Adsorption an Eiweißkörper. R. **90**, 112
Heinrich, F., Aufarbeitung von Industrie-Putzmaterialien. R. **90**, 240
— G., und A. Klemenc, Die zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge notwendige Berücksichtigung freier Diffusion entladener Ionen. R. **91**, 73
Heise, W. G., Poröse Kohleelektroden. R. **90**, 107
Heller, H., Die Raffination von Tallöl. R. **90**, 121
Henkel, G., Föhnwirkung im menschlichen Körper. R. **91**, 76
Henrich, L., s. Th. Lieser
Henschke, M., s. H. Hamperl
Herčik, F., Die fluoreszenzmikroskopische Analyse der α-Strahlenwirkung. R. **90**, 226
Herfeld, H., s. F. Stather
Herken, H., s. H. Druckrey
Hermans, P. H., Quantitative Interpretation von Festigkeits-Dehnungs-Diagrammen isotroper Zellulosefäden an Hand einer rationellen Theorie über die Beziehung zwischen Orientierungsgrad und Festigkeit. R. **91**, 324
— und P. Platzek, Lichtbrechungsvermögen der Zellulose in Abhängigkeit vom Quellungsgrad. R. **91**, 88
— — Polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratzellulosefäden: Doppelbrechung in ungequollenem und gequollenem Zustande. R. **91**, 89
Herriot, R. M., V. Descreux und J. H. Northrop, Elektrophorese von Pepsin. R. **91**, 321
Herrmann, H., s. G. Perlmann
Hershey, A. V., Erhöhungen in einer Flüssigkeitsoberfläche, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. R. **91**, 319
Hertel, W., Maßhafte Beziehungen im Wasserhaushalt. R. **90**, 356
Herzog, A., Anwendung des Polarisationsmikroskops bei der Untersuchung von Faserstoffen. R. **91**, 324
Heß, K., K. Th. Jung und K. E. Heumann, Mahlgrad und chemische Umsetzung bei Holz- und Zellulosefasern. R. **91**, 88
— H. Kiessig, W. Wergin und W. Engel, Die Bildung von Zellulose in der Zellwand. R. **90**, 226
— W. Wergin, H. Kiessig, W. Engel und W. Philippoff, Ontogenese und chemischer Aufbau der pflanzlichen Zellwand. R. **91**, 78
Hesse, G., Natur der Erregersubstanz von Mimosa pudica L. R. **91**, 83
Hesselvick, L., Eine elektrophoretische Untersuchung an den Proteinen der Augenlinse und des Glaskörpers. R. **91**, 79
— Elektrophoretische Untersuchungen an Ovomukoid. R. **91**, 79
— Eine elektrophoretische Untersuchung normaler und pathologischer Körperflüssigkeiten. R. **91**, 79
Hetény, M., Die Grundlagen der dreidimensionalen Photoelastizität. R. **90**, 351
— Anwendung härtender Kunstharze bei dreidimensionalen photoelastischen Studien. R. **90**, 351
Hetherington, J. A., s. E. G. Couzens
Heubner, W., und E. Schreiber, Durchlässigkeit der Zellmembran für Blausäure. R. **91**, 79, 201
— — Zellreizung an Fibroblastenkulturen. R. **91**, 201
Heymann, E., s. A. R. Docking
Hiedemann, E., Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. B. **90**, 247
Highberger, J. H., Der isoelektrische Punkt von Kollagen. R. **90**, 350
— und H. J. Kersten, Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der gegerbten und der mechanisch verformten Kollagenfasern. R. **90**, 364
Hillenbrand, H. J., s. H. Kliewe
Hirata, F., Theorie der Konstitution eines thermoreversiblen Gels. R. **91**, 73
Hirst, L. L., C. O. Hawk, G. L. Sprunk, P. L. Golden, J. J. Pinkel, R. L. Boyer, J. R. Schaeffer, R. H. Kallenberger, H. A. Hamilton und H. H. Storch, Hydrierung der Pittsburgher Saumkohle bis zur flüssigen Phase. R. **90**, 223
Hishiyama, K., und M. Sekido, Aufnahme von Tannin durch Viskoseseide. R. **90**, 236
Hixon, R. M., und V. D. Martin, Ein Elektrodialysator für Stärke. R. **90**, 222
— s. a. B. Brimhall
Hoch, J. H., s. H. Rudisill
Hock, H., Verschiedene Einflüsse bei der Herstellung stückfester Braunkohlenkokse. R. **90**, 239
— L., und H. Leber, Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen. R. **90**, 65
Hodgins, T. S., und A. G. Hovey, Filmbildende Harnstoff-Formaldehydmischungen. Struktur der wasserlöslichen Harze und Stabilität der Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd-Äthylenglykol. R. **90**, 366
Hoekstra, J., Beständigkeit des Chlorkautschuks und seiner Fraktionen. R. **90**, 230
Hoepke, H., Celodal, ein neues Einbettungsmittel, Richtlinien für seine Anwendung. R. **91**, 93
Hoeppener, K. A., Mitteilungen der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen (Danzig). B. **90**, 250
Höfer, K., F. Holtz und M. Koinzer, Das Überleben tiefgekühlter Impftumoren. R. **91**, 80
Hoffmann, J., Aragonitröhren, schwarzer und blauer Sprudelstein. R. **91**, 200
— W., Aktuelle Fragen der Lack- und Anstrichmittelindustrie. R. **90**, 368
Höfler, K., und H. Weixl-Hofmann, Salzpermeabilität und Salzresistenz der Zellen von Suaeda maritima. R. **90**, 113
— R., Silbernitratreduktion der Schließzellen und Öffnungszustand der Stomata. R. **90**, 359
Högberg, H., s. O. Lamm
Hoke, I. B., Neues Farbraster. R. **90**, 117
Holland, H. C., Einige Ausblicke auf die Chemie der Chromgerbung. R. **91**, 323
Holm, M. M., s. W. H. Schiffter
Holmes, E., The metabolism of living tissues. B. **90**, 249
Holtz, F., s. K. Höfer
Holzapfel, L., s. G. A. Kausche
Honey, J. C., Geschichte der Diatomeenerde. R. **91**, 199
Hood, H. P., und M. E. Nordberg, Ein neues, durch Schrumpfung abschreckungsfest gemachtes kieselsäurereiches Glas. R. **90**, 116
Hooft, C., Euglobulinaemia en Pseudoglobulinaemia. B. **91**, 96

Hoogerheide, J. C., Kapselbildung. R. **91**, 78
Houck, R. C., s. S. E. Sheppard
Hovey, A. G., s. T. S. Hodgins
Houwink, R., Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk. R. **90**, 231
Hoyle, F., und R. A. Lyttlaton, Die Wirkung interstellarer Materie auf klimatische Änderungen. R. **91**, 319
Hubard, St. S., Löslichkeit von Kalziumkarbonat. R. **91**, 71
Huggins, M. L., Gewisse Eigenschaften langkettiger Substanzen als Funktionen der Kettenlänge. R. **91**, 93
Hultzsch, K., s. F. G. Fischer
Humphreys, R. L., s. B. B. Farrington
Hüttig, G. F., und H. Kappel, Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat. R. **91**, 70
— G. Markus und E. Franz, Die Lösbarkeit von Aluminiumoxyden. R. **90**, 104
— s. a. H. Kappel
Huzella, Th., Modellversuche zur Entstehung des Fettgewebes. R. **91**, 80

Iljin, Z. A., s. J. D. Bokinik
Iljina, I. A., s. P. A. Pschenitzyn
Imre, L., Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. O. **91**, 32
Inman, G. O., Antioxydantien für Rizinusöl. R. **90**, 367
— s. a. A. C. Hanson
Irwing jr., G. W., s. V. du Vigneaud
Isemura, Z., Rhythmische Fällungen. R. **90**, 106
Ishikawa, T., Veränderungen des Bluteiweißes und dessen kolloid-osmotischen Druckes beim Sauerstoffmangel im azidotischen und alkalotischen Zustand und bei rasch aufeinanderfolgender Luftdruckveränderung und -wiederherstellung. R. **91**, 201
— Veränderungen des intermediären Kohlehydrat-Stoffwechsels und des Bluteiweißes bei Überdruckatmung. R. **91**, 202
Issekutz jr.., B. v., Methämoglobinbildung. R. **91**, 201
Iwai, M., Permeabilität der einzelnen Hornhautzellschichten. R. **91**, 77

Jakob, A., und R. Mond, Aufnahme von Traubenzucker durch den Muskel und die sogenannte physiologische Permeabilität. R. **91**, 76
James, T. H., Die Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon. R. **90**, 116, 363.
— Die Reduktion von Silberionen durch Hydroxylamin. R. **90**, 364
Janacek, O., Die kolloidchemischen Vorgänge bei der Kalkscheidung und CO_2-Saturation. O. **90**, 215
— Die Vorgänge bei der Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen. S. R. **90**, 341
Jander, G., und H. Spandau, Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion. R. **91**, 205
— W., Trikalziumsilikat. R. **90**, 229
— Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). B. **91**, 327
Janke, A., Die Wuchsstofffrage in der Mikrobiologie. R. **90**, 355
Janssen, L. W., Einleitung zum Virusproblem mit Mund- und Klauenseuche als Beispiel. R. **91**, 322
Jasper, N., s. H. Klingelhöffer
Jayme, G., H. Wagenbach, W. Deloff, K. Sam und L. Rothermel, Der alkalische Aufschluß von Buchenholz. R. **91**, 88
Jeannerat, J., s. E. Cherbuliez
Jensen, A. T., und J. E. Thygesen, Die Phosphatkonkremente der Harnwege. R. **90**, 355
— E., Das Silber auf Kongsberg. R. **90**, 354
Jephcott, C. M., W. M. Gray und D. A. Irwin, Untersuchung der kristallinen Kieselsäuremineralien in silikotischen Lungen mit der Röntgenmethode. R. **90**, 114
— s. a. A. R. Ridell
Jessimontowski, M., S. Ronkin und Schrifteilil, Ersatz von Pudertalk durch eine isolierende Lösung. R. **90**, 119
Jockers, K., s. G.-M. Schwab
Jodl, R., Die Oxydationsprodukte der sulfidfreien Entwickler. R. **90**, 118
Johnstone, H. F., und G. C. Williams, Gasabsorption durch Flüssigkeitströpfchen. R. **90**, 349
Jones, G. W., und G. S. Scott, CO in unterirdischen Atmosphären. Die Rolle von Bakterien bei seiner Entfernung. R. **90**, 226
Jordan, H., Das Protoplasma der glatten Muskelzellen als viskoelastisches System. R. **90**, 355
— Die Mollusken als Organisationstypus. R. **90**, 356
— O., Kunststoffe als Lackrohstoffe. R. **90**, 246
— P., Strahlenbiologie der Bakterien, Experiment und Theorie. R. **90**, 113
— Heuristische Bemerkungen zur Krebstheorie. R. **90**, 226
— Die spezifische Immunität. R. **90**, 227
— Biologische Wirkungen ultravioletter Lichtquanten. R. **90**, 227
Jorns, G., Die Entwässerungsbehandlung Hirnverletzter. R. **91**, 79
Joseph, N. R., und W. C. Stadie, Die gleichzeitige Bestimmung der gesamten Basen und des Chlorids am gleichen Serummuster mittels Elektrodialyse. R. **91**, 83
Jötten, K. W., und H. Reploh, Experimentelles zur Thomasschlackenstaub- und Manganpneumonie. R. **90**, 114
— — — und G. Hagemann, Experimentelle Untersuchungen über die Manganpneumonie und ihre Beziehungen zur Thomasschlackenpneumonie. R. **90**, 114
Jühling, L., Lipoide und Blutgerinnung. O. **91**, 47
— und E. Wöhlisch, Fibrinogenolyse unter dem Einfluß hydrotroper Substanzen. R. **90**, 360.
Jung, F., Löslichkeit und Reaktionsweise des Arsenwasserstoffs im Blut. R. **91**, 201
— Methämoglobinbildung. R. **91**, 201
— K. Ph., s. K. Heß, J. Löbering
Jurisch, J., s. H. Staudinger
Jurshenko, T. S., s. S. L. Talmund
Juza, R., und R. Langheim, Sorption von Sauerstoff durch aktive Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen. R. **90**, 353
— — und H. Hahn, Bestimmung der Bindungsart in Adsorptionsmitteln. R. **90**, 104

Källner, G., Thiokol-Latex. R. **90**, 119
Kametaro Ohara, Feinbau der Wolle: Quellungsanalyse der gekräuselten Wolle. R. **91**, 89
Kamiya, N., Die Rhythmik des metabolischen Formwechsels der Euglenen. R. **90**, 356

Kanamaru, K., und J.-Y. Chao, Die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und ihrer Derivate. R. **90**, 236
— und T. Takada, Das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivaten. O. **90**, 315
— — Oberflächenleitfähigkeit. R. **91**, 319
— — und Ei-iti Wada, Die Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose. O. **90**, 183
— s. a. T. Takada
Kandilarow, G. G., Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit polydisperser Kaolin-, Quarz- und Bodenpulver in Elektrolytlösungen. O. **90**, 320
— Sedimentvolumina polydisperser Kaolinpulver in Elektrolytlösungen. O. **91**, 56
Käpernick, E., s. H. Röhrig
Kaplan, R., Häufigkeiten phänotypisch abweichender Pflanzen in der F_1-Generation aus verschieden gequollenem und bestrahltem Pollen von Antirrhinum majus. R. **91**, 74
— Physikochemische Struktur des Chromosoms. R. **91**, 79
Kappel, H., und G. F. Hüttig, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat (Kinetik des Kalkbrennens). O. **91**, 117
— s. a. G. F. Hüttig
Kappler, E., Die Brown'sche Molekularbewegung. R. **90**, 222
Katsuray, T., und M. Fuda, Einige anorganische Gele, die durch Zerreiben von hydratisierten festen Salzen hergestellt wurden. R. **91**, 72
Katz, J. R., J. Seiberlich und A. Weidinger, Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierte Substanzen: Einfluß verschiedener Kationen. – Einfluß organischer und anorganischer Säuren auf die Quellung der Stärke. R. **90**, 351
Kaufmann, G., W. J. Finn und R. J. Harrington, Ein Miniatur-Penetrometer für die Konsistenzbestimmung von Schmierfetten. R. **90**, 122
Kausche, G. A., Bildung von hexagonalen Viruskristallen aus Suspensionen des Tabakmosaikvirus in vitro. R. **90**, 109; **91**, 201
— Charakterisierung pflanzlicher Virussole mit kolloidem Gold. R. **90**, 222
— Die Beziehungen zwischen Aktivität von Virusprotein und H'-Konzentration des Mediums. R. **91**, 77
— und L. Holzapfel, Die spezifische Aktivität von pflanzlichem Virusprotein. R. **91**, 77
— s. a. B. v. Borries, E. Pfankuch
Kautsky, H., und F. Greif, Die Chemie der adsorptiven Bindung. R. **90**, 104
Keim, P., Ein ungewöhnliches Fischsterben. R. **90**, 369
Kellermann, A., und E. Lange, Adsorption potentialbestimmender Ionen: Adsorption von Säuren, Neutralsalzen und Basen an hochaktivierter Kohle in Abwesenheit und Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff. S. R. **90**, 89
Kemp, A. R., und H. Peters, Molekulargewicht von Sol und Gel im rohen Heveakautschuk. R. **91**, 88
Kennelly, R. G., s. D. E. Strain
Keppeler, G., und G. Wurth Kriegel, Kennzeichnung der mineralogischen Bestandteile keramisch wichtiger Tone. R. **90**, 225
Kern, W., s. H. Staudinger
Kersten, H. J., s. J. H. Highberger
Kersting, F., Kationenwirkung auf die lebende Pflanzenzelle. R. **90**, 359
Keys, A. B., Bestimmung der Gesamtbasen in Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten nach der Elektrodialysenmethode von Adair und Keys. R. **91**, 83
— s. a. G. S. Adair
Kieser, A. J., Handbuch der chemisch-technischen Apparate. B. **90**, 251
Kiessig, H., s. K. Heß
Kind, W. N., Beständigkeit von Quarz-Portlandzement gegenüber der Wirkung von Sulfatlösungen. R. **90**, 115
King, A., N. Samssonow und M. Heros, Angenommene Beziehungen zwischen dem Teeren der Straßen und der Zunahme des primären Lungenkrebses. R. **90**, 363
— und N. Stuart, Das Wachstum von Metallbäumen in Gelen: Morphologie des Bleibaums. R. **91**, 199
— R. E., und O. M. Smith, Die Reaktion von CO_2 mit dem Zeolith in einem Wasser-Weichmacher. R. **90**, 369
Kinosita, H., Elektrodialytische „Waschung" von Paramaecium. R. **90**, 110
Kircher, F., s. Fr. Klages
Kittel, W., W. Schreiber und W. Ziegelmayer, Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung. B. **90**, 249
Klages, Fr., F. Kircher und J. Fessler, Anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen. R. **90**,350
Klapproth, J., s. H. Dunken
Klarmann, H., und J. Mühlenpfordt, Der Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten. R. **90**, 221
Klebart, H., Imprägnieren von Braunkohlenbriketts nach dem Albert-Emulsionsverfahren auf der Grube Leopold bei Holzweißig. R. **90**, 369
Klecczkowski, A., Kohlenhydrat- und Lipoidgehalt verschiedener Fraktionen des Serumalbumins von Pferden. R. **90**, 360
Kleinsmith, A. W., s. H. R. Kraybill
Klemenc, A., s. G. Heinrich
— G., und G. Wagner, Die Reaktionen des Dikarbongases. R. **91**, 72
Klenck, N., Das Schmälzen der Wolle. R. **90**, 236
Kliewe, H., und H. J. Hillenbrand, Die entwicklungshemmende und keimtötende Wirkung gerbstoffhaltiger Drogen. R. **90**, 238
Kline, G. M., Die Klassifizierung und chemische Herkunft organischer plastischer Massen. R. **90**, 245
Klingelhöffer, H., und N. Jasper, Gleichstromwiderstand von Kunststoffen. R. **90**, 246
Knapp, E., Mutabilität und physiologischer Zustand. R. **91**, 79
Knoll, A., s. C. W. Leaf
Knöll, H., Porenweite, Struktur und Eigenschaften von Chinhydron-Kollodiummembranen. R. **90**, 124
— Methodik der Bestimmung der maximalen Porenweite von Filtern. O. **90**, 189
— und R. E. Liesegang, Eine Ureasewirkung. R. **91**, 73
Knowland, T. M., s. J. M. Bierer
Koch, H., Synthetische Schmieröle. R. **91**, 91
— P. A., Zwei neue Untersuchungsverfahren für Zellwollen. R. **90**, 105
Kocsis, E. A., und A. Bakos, Kapillaranalytische Studien. R. **91**, 74

Koczy, F., Heliumbestimmungen an Steinsalz und Sylvin. R. **90**, 109
Koebner, M., Struktur der Phenoplaste. R. **90**, 245
Kofman, Th., Einfluß des sichtbaren und ultravioletten Lichts auf periodische Reaktionen. R. **91**, 71
Kögl, F., und H. Erxleben, Ätiologie der malignen Tumoren. R. **90**, 227
Köhler, S., Baumwoll- und Leinengewebe für Waschversuche und Verfahren zur Probeentnahme bei der Bestimmung von Festigkeitsänderungen bei Waschung. R. **90**, 236
Kohlschütter, H. W., und L. Sprenger, Entwicklung der Topochemie. R. **90**, 106
— V., und K. Dürrenmatt, Prinzipien der genetischen Stoffbildung: Stoff-Formung im Gasmedium. R. **91**, 84
Kohman, G. T., Zellulose als Isoliermaterial. R. **90**, 366
Koiwa, M., Beeinflussung glomerulärer Filtration und tubulärer Rückresorption durch p_H-Änderungen des Blutes. R. **91**, 80
Koizumi, T., Aktive Resorption von Cl′ und asymmetrisches Potential an der isolierten Froschhaut sowie die Modifikationen der Anpassung des Frosches an isotonisch verdünntes Meerwasser und an destilliertes Wasser. R. **91**, 80
Kolarow, N., Das Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen. O. **90**, 28
— Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung. O. **90**, 294
Koller, L. R., Bakterizide Wirkungen von ultravioletter Strahlung, erzeugt durch Niederdruck-Quecksilberlampen. R. **91**, 321
— S., Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. B. **91**, 327
Kolthoff, J. M., und W. v. Fischer, Altern von Niederschlägen. R. **91**, 199
Komagata, S., Kollodium-Membranen mit graduierten Poren. R. **91**, 325
Kondo, K., Das Eialbumin der Tölpelkopf-Schildkröte. R. **91**, 200
— Y., und O. Toyama, Hochtemperatur-Oxydation von Kohlenmonoxyd, katalysiert durch eine Quarzoberfläche. R. **91**, 198
Kooijmans, J., Korrosion und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser. R. **90**, 239
Kordatzki, W., Einführung in die r_H-Messung. R. **90**, 352
Korinek, J., Das Problem der Bakterienpopulation. R. **91**, 205
Kraft, H., Diffusion des Kristallwassers. R. **91**, 319
Kränzlein, G. und P., Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. B. **91**, 95
Krause, A., Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. R. **91**, 72
Kraybill, H. R., A. W. Kleinsmith und M. H. Thornton, Zusammensetzung und Trocknungsgeschwindigkeit von Sojabohnenölen. R. **90**, 122
Kremer, D., Die neue Glashüttenverordnung. R. **90**, 228
Kreulen, D. J., Die Temperaturempfindlichkeit von Schmieröl. R. **90**, 121
— Physikalische Konstanten von Steinkohlenbitumen, insbesondere im Zusammenhang mit dem Inkohlungsgrad und der Entstehungsart der Steinkohle. R. **91**, 90
Krogh, A., Die aktive Aufnahme von Ionen in Zellen und Organismen. R. **91**, 78
Krotz, A. S., Gummiaufhängung. R. **90**, 234
Krüger, Holzschutz im Braunkohlenbergbau. R. **90**, 124
— F., Farbe und Natur der Lösungen des Natriums in flüssigem Ammoniak. R. **90**, 221
Kruyt, H. R., Inleiding tot de physische Chemie. De Kolloidchemie in het bizonder voor Biologen en Medici. B. **91**, 206
— und H. Kunst, Dielektrische Messungen an Kolloiden. O. **91**, 1
Kubo, T., Parallelitätserhöhung der Mizelle in natürlicher Zellulose. (Ein höchst orientiertes Zellulosepräparat.) R. **90**, 120
Kuhn, R., Befruchtungs- und geschlechtsbestimmende Stoffe bei Pflanzen und Tieren. R. **91**, 79
— W., Optische Aktivität und Begrenztheit der Lebensdauer. R. **90**, 356
Kühnel, J., Sedimentäre Kieselgesteine, Hornsteine und das Feuersteinproblem. R. **90**, 240
Kumichel, W., Die fraktionierte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak. R. **90**, 236
Kunakake, T., s. Y. Noda
Kunisch, G., s. Pelshenke
Kunst, H., s. H. R. Kruyt
Küntzel, A., Die Chemie der Mineralgerbung. O. **91**, 152
Kurtz jr., S. S., W. T. Harvey und M. R. Lipkin, Lösefähigkeit von Petroleumsprit. Harzlöslichkeit in handelsüblichen Spriten. Graphische Bestimmung der Harzlöslichkeit nach dem Siedepunkt, der Dichte und dem Brechungsindex. R. **91**, 90, 91
Küster, E., Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen. R. **90**, 125
— Rhythmische Fällungen zelleigener Farbstoffe in Zellmembranen. R. **90**, 356
Kuwada, Y., Verhalten der Chromonematen bei der Mitose. R. **91**, 82

Laatsch, W., Der Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen. R. **91**, 76
Lahaye, M., Kolloider Schwefel. R. **90**, 237
Lambert, R. H., s. S. E. Sheppard
Lambrecht, N., Interstellare Materie. R. **90**, 224
Lamm, O., Messung der Dialyse von Seife in wässeriger Lösung. O. **91**, 275
— und H. Högberg, Refraktometrische Messung der freien Diffusion der Seifen in wässeriger Lösung. O. **91**, 10
Lampert, H., Die kolloidchemische Seite des Alterns und ihre Bedeutung für die Entstehung und Behandlung einiger Krankheiten. R. **90**, 356
Lange, B., Die Photoelemente und ihre Anwendung. B. **90**, 376
— E., s. A. Kellermann
— K., s. S. Boström
Langheim, R., s. R. Juza
Lanz, I., Wirkung der Zentrifugenbehandlung auf den lebendigen Zellinhalt. R. **90**, 357
Lapple, C. E., s. C. B. Shepherd
Lauffer, M. A., und W. M. Stanley, Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus. S. R. **91**, 62
Laves, F., Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quarz- und Cristobalit-Kriställchen in Chalzedon, Quarzin und Lussatit. R. **91**, 75
Leaf, C. W., und A. Knoll, Flotationszelle für das Laboratorium. R. **90**, 354

Lean, D. A. Mc, und L. A. Wooten, Kationenaustausch in zellulosehaltigem Material. R. **91**, 88
— H. C. Mc, s. A. L. Weber
Le Beau, D. S., s. E. H. Hauser
Leber, H., s. L. Hock
Lehotzky, P. v., Die elektrische Ladung der Zellbestandteile. R. **90**, 357
Lepeschkin, W. W., Hochmolekulare organische Komplexe und ihre Veränderung in pflanzlichen Zellen und Geweben. R. **90**, 356
— Fluoideigenschaften des Protoplasmas. R. **90**, 357
— Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baues des Protoplasmas. R. **90**, 358
Leuthardt, F., Diffusion in Gewebeschnitten. Anwendung auf die Harnstoffbildung in der Leber. R. **91**, 81
Levin, H., und C. C. Towne, Bestimmung von ungelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen. R. **90**, 122
— s. a. F. W. Hall
Levy, S. R., s. M. L. Manly
Lewine, M., s. H. G. Nelson
Lichtenberger, L., und M. Naftali, Die Einwirkung von Pyridin auf Chlorkautschuk. R. **91**, 87
Liesegang, R. E., Altern des Nichtlebenden. R. **90**, 356
— Das Altern einer silberhaltigen Gelatine. R. **90**, 356
— Lichtwirkung und Runge'sche Kapillarbilder. R. **91**, 73
— Schichtenbildung in der Atmosphäre. R. **91**, 76
— Wirkungsweisen der Expektorantien. R. **91**, 80
— Der Aggregatzustand des Glases. R. **91**, 85
— Übersättigte Lösungen von metallischem Silber. R. **91**, 86
— Mikrotomschnitt-Veraschung. R. **91**, 92
— Theorie der histologischen Versilberung. R. **91**, 92
— Die Frommann'schen Linien des peripheren Nerven. R. **91**, 93
— s. a. H. Knöll
Lieser, Th., L. Henrich und F. Fichtner, Kohlehydrate: Die Reaktion der Zellulosen mit Alkalien. R. **90**, 236
Lietz, J., Die Zirkone niedriger Dichte. R. **91**, 75
Lillie, H. R., Hochtemperaturviskositäten von Natronsilikatgläsern. R. **91**, 323
Lindsay, F. K., und J. W. Ryznar, Entfernung von Kieselsäure aus Wasser durch Natriumaluminat. R. **90**, 369
Linz, A., Pigmente aus Molybdänorange. R. **90**, 116
Lipman, Ch. B., Bedeutung von Silizium, Aluminium und Chlor für höhere Pflanzen. R. **91**, 82
Litchfield, P. W., Stellung des Kautschuks in der modernen Zivilisation. R. **91**, 87
Lison, L., und J. Fautrez, Physikochemisches Studium der Farbstoffe in ihren biologischen Anwendungen. R. **90**, 358
Löbering, J., und K. Ph. Jung, Bildung ketteneinheitlicher Polyoxymethylendihydrate und ihre Unterscheidung auf Grund der Lösungsgeschwindigkeitskonstanten. R. **90**, 125
Loeser, G., Bestimmung der Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von Transparentfolien. R. **90**, 223
Lommel, Beurteilung und Verhütung der Silikose. R. **91**, 78
Long, B., Haftvermögen von Al auf Glas. R. **91**, 85
Loofbourow, J. R., C. M. Dwyer und M. V. Morgan, Interzellulare Mundhormone aus ultraviolett bestrahlten Zellen. R. **90**, 111
— s. a. G. Speri Sperti
Loon, E. J., van, H. G. Tennent, R. C. Quick und L. A. Hansen, Stabilität von Schwefelsuspensionen. R. **90**, 350
Loos, W., s. K. Endell
Loring, H. S., Eigenschaften des latenten Mosaikvirusproteins. R. **90**, 111
Löwe, F., Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. B. **90**, 375
Loycke, H. J., Die entscheidende Bedeutung der Kiefernlebendharzung bei der Eigenversorgung der deutschen Wirtschaft mit Harzen. R. **90**, 122
Luber, St. V., s. W. H. Cathcart
Lucas, C. C., und M. E. Dolan, Löslichkeit von Quarz und Silikaten. R. **90**, 110
Luckow, C., Das Wesen des Katadyn-Verfahrens. R. **90**, 238
Ludwig, H., s. H. Bode
Lunn, R. W., Charles Goodyear, 1800—1860. R. **91**, 87
Lüppo-Cramer, Reduktion des Bromsilbers durch Stannit. R. **90**, 116
— Sekundäre latente Schleier. R. **90**, 117
— Adsorptionstheorie der Entwicklung. R. **90**, 364
— Gerbung und Anfärbung. R. **91**, 86
Lynch, D. F. J., Zellstoffhaltige landwirtschaftliche Abfallprodukte. R. **90**, 234
Lyttlaton, R. A., s. F. Hoyle

Maas, J. A., Die visko-elastischen Eigenschaften von Kautschuk und glatten Muskeln, kontrolliert am Stoffwechsel des Helixfußes. R. **90**, 355
Machu, W., Hemmung der Säurekorrosion durch organische Stoffe. R. **90**, 228
Macovski, E., und E. Macovski, Permeabilität lebender Membranen. R. **91**, 80
Mahan, E. L. Mc, R. I. Wray und J. D. Edwards, Die „Blättchenlagerung" von Aluminiumpigmenten. R. **90**, 363
Mahl, H., Das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie. O. **91**, 105
Mahlo, A., Der Magenschleim. B. **90**, 249
Major, R. H., und M. Delp, Kutane Absorption von Insulin. R. **91**, 200
Malm, E. L., s. R. Taft
Manegold, E., K. Solf und E. Albrecht, Kapillarsysteme: Kapillarer Gegendruck, Kapillarweite und Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme (Theoretischer Teil). O. **91**, 243
Manly, M. L., und S. R. Levy, Adsorption an Schmelz, Dentin und Knochen. R. **91**, 200
Marcellin, A., Vermehrung der Viskosität in einem abgestandenen Mineralöl. R. **90**, 121
— Viskositätserhöhung in einem abgestandenen Mineralöl. R. **90**, 121
Margaritow, W. B., Zustand des Kautschuks in Lösungen. R. **90**, 119
Markestad, A., s. S. Schmidt-Nielsen
Markewitsch, I., Charakteristik der Kolloide des wässerigen Mehlauszuges. R. **90**, 123
Markus, G., s. G. F. Hüttig
Marschner, C. F., Strukturbetrachtungen über die Verwendung plastischer Massen im Flugzeugbau R. **90**, 245
Martin, J. D., und F. Tatterfield, Insektenvertilgungsmittel. R. **90**, 238
— S. W., Teilchengrößenverteilung von Pigmentsuspensionen. R. **91**, 199

Martin, V. D., s. R. M. Hixon
Marvin, T., s. J. L. Schantz
Masing, G., Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen. R. **90**, 104
— Rekristallisation schwach verformter Metalle. R. **91**, 322
Matagrin, A., Manuel du Savonnier. B. **90**, 251
Matheson, L. A., und W. C. Goggin, Die elektrische Anwendung von Polystyrol. R. **90**, 243
Matuo, G., Veränderung von Kolloiden durch Röntgenstrahlung und die Beziehung zwischen Kolloidstabilität und Strahlenempfindlichkeit. R. **90**, 105
Maul, H., Stückigmachung, besonders Agglomeration ohne Bindemittel durch Anwendung von Druck. R. **91**, 92
Maxwell, K. M., s. J. Small
Mayer, Fr., Entflammungsversuche mit Braunkohlenstaubwolken. R. **91**, 203
— K., Stärkeverflüssigung. R. **91**, 202
Meade, W. H., s. R. W. Chadbourn
Mee, A. J., Der naszierende Zustand. R. **90**, 105
Mehl, R. F., und F. N. Rhines, Gleichzeitige Diffusion von Nickel und Silizium in Kupfer. R. **91**, 85
Mehmel, M., Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. B. **90**, 378
Mehta, T. N., und D. M. Trivedi, Synthetische Textilhilfsmittel: Sulfonate höherer Fettsäuren und deren Amide. R. **91**, 324
Melville, H. W., s. J. L. Bolland
Menzer, G., Ursache des Fleckenreichtums der Elektronenaufnahme geätzter Kristalle. R. **90**, 354
— Durch Schleifen erzeugte Metallorientierung an der Oberfläche von Messing. R. **91**, 85
Meppen, B., s. A. Schleede
Mérigoux, R., Fettflecke auf Glas. R. **90**, 105
Metcalf, W. V., Die kinetische Deutung des osmotischen Drucks. O. **90**, 11
Meyer, F. R., und G. Ronge, Entfernen von Sauerstoff aus Gasen mittels aktiven Kupfers. R. **91**, 74
Michaud, F., Gleichgewicht der Gele. R. **91**, 320
Micksch, K., Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe. B. **91**, 328
Miekeley, A., s. W. Grassmann
Milazzo, G., s. V. Caglioti
Miley, H. A., s. J. B. Dyess
Miller, M. A., Schätzung der annähernden Teilchengrößen in geschichteten Tonerdesolen. R. **91**, 71
Milligan, W. O., s. H. B. Weiser
Mischke, W., Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. O. **90**, 77
— s. a. Wo. Ostwald
Miyanisi, M., Das rätselhafte Seefeuer „Siranui" in Japan. R. **90**, 108
Modern, F., und G. Ruff, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den proteolytischen Abbau von Antidiphtherieserum. R. **90**, 361
Moewus, F., Die Chemotaxis bei den Gameten von Grünalgen. R. **90**, 225
Mohr, H., Auswertung von Redoxtitrationen. R. **90**, 362
— s. a. H. Eggers
Mond, R., s. A. Jakob
Monné, L., Farbenveränderung der Mitochondrien und des Gogli-Apparates im Dunkelfeld. R. **90**, 357
— Polarisationsoptische Untersuchungen über die Kernmembran. R. **90**, 357
Moore, J. G., s. J. P. Baxter
Morey, G. H., Herstellung und Verwendung von Keten. R. **90**, 349
Morgan, L. B., und W. J. S. Naunton, Der Mechanismus der Oxydation von Kautschuk und seine Beziehung zu den Prüfungsmethoden für die künstliche Alterung. R. **90**, 231
Morse, J. F., s. W. Clayton
Morton, A. A., Ein wirksamer Rührkolben. R. **90**, 239
Mottram, J. C., Wirkung von Benzpyren auf lebende Zellen. R. **91**, 200
Moxon, A. L., Alkalikrankheit und Selenvergiftung. R. **90**, 111
Mühlenpfordt, J., s. H. Klarmann
Müller, F., Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole. O. **90**, 1
— Oxyzellulose. R. **90**, 234
— H. O., s. H. Frieß, O. E. Radczewski
— O. A., Lignin und Humin. R. **90**, 120
Murawski, H., Rosettenförmige Ausbildung von Säulenteilen im Basalt des Breiten Berges bei Striegau in Schlesien. R. **90**, 225
Murgulescu, J. G., s. G. Spacu
Murray, J. W., s. W. J. Osterhout
Murty, N. N., Gebleichter Schellack. Faktoren, die seine Lagerfähigkeit beeinflussen. R. **90**, 122
— W. H. Gardner und B. Groß, Samenlack. Faktoren, welche die Bleichfähigkeit beeinflussen. R. **90**, 367

Naeslund, C., Technik bei experimenteller Silkose sowie der Wert der Trachealsonde für das Studium der Staubwirkung in der Lunge. R. **91**, 84
— Verhinderung von Silikose: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung gewisser nichtsilikatischer Staube und Kieselsäure bei der Entstehung und Entwicklung von Silikose. R. **91**, 84
Naftali, M., s. L. Lichtenberger
Naunton, W. J. S., s. L. B. Morgan
Neel, A. V., The content of cells and proteins in the normal cerebro-spinal fluid. B. **90**, 249
Nees, A., Bestimmung der Farbe und des Trübegehalts von gekörntem Zucker. R. **90**, 107
Nelson, G. H., M. Lewine und D. F. J. Lynch, Beseitigung des Eisens aus Wasser durch Lignin. R. **90**, 369
Neugebauer, Th., Eine physikalische Theorie der Selbstproduktion der Viren. R. **90**, 112
— Selbstverdoppelung der Virusmoleküle. R. **91**, 77
Neurath, H., und A. M. Saum, Denaturierung von Serumalbumin. R. **90**, 112; **91**, 78
— — Diffusion von Tabakmosaikvirusprotein in wässeriger Lösung. R. **90**, 221
Nichols, M. S., s. C. M. Sawyer
Nitsch, W. v., Kennzeichnung der Bodenart. R. **90**, 354
Nitsche, R., und E. Salewski, Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von Kunststoffen. R. **90**, 245
Noda, Y., und T. Kunakake, Beziehung zwischen der blutgerinnungsfördernden Wirkung der Gallussäure und ihrer chemischen Konstitution. R. **90**, 111
Nordberg, M. E., s. H. P. Hood
Norris, R. J., und M. J. Hart, Biologische Versuche über die dialysierten Anteile von Bios. R. **90**, 111
Norrish, R. G. W., und E. F. Brookman, Der Mechanismus von Polymerisationsreaktionen: Die Polymerisation von Styrol und Methylmethakrylat. R. **90**, 247

Northen, H. T., Protoplasmatischer Anteil der Stimulierung und Anaesthesie. R. **91**, 321
— und R. Mac Vicar, Die Protoplasmastruktur bei Spirogyra. R. **91**, 321
Northrop, J. H., Konzentrierung und Reinigung von Bakteriophagen. R. **91**, 81

Obermaier, H., Diluviale Fellbehandlung und Bekleidungsfragen. R. **91**, 203
Oellerich, W., Die Glasfaser. B. **90**, 377
Ohara, K., Feinbau der Wolle. R. **91**, 324
Okamura, N., Adrenalinadsorption der Erythrozyten in vitro. R. **91**, 80
— Adrenalinadsorption in vivo und die damit vor sich gehende Regulierung der Adrenalinkonzentration im Blute. R. **91**, 80
— Isolierung des adsorbierten Adrenalins aus den Blutkörperchen und die Adrenalinbestimmung im Blute. R. **91**, 80
Olsen, A. G., R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg, N. M. Beach und N. Y. Fairport, Pektinstudien. R. **90**, 368
Oncley, J. L., s. J. C. Balsbaugh
Oppen, F. C., und H. A. Schuette, Viskosimetrische Bestimmung der Feuchtigkeit von Honig. R. **90**, 238
Oster, R. H., Elektrodialyse von Cl′ aus Gewebe. R. **91**, 83
Osterhout, W. J., Einige chemische Ausblicke auf den Kaliumeffekt. R. **91**, 321
— und J. W. Murray, Verhalten von Wasser in gewissen heterogenen Systemen. R. **91**, 82
Ostwald, Wo., und W. Mischke, Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. O. **90**, 17, 77
Otto, H., Gewerbliche Erkrankungen in der Glasindustrie. R. **90**, 114
— R., K. Felix und F. Linke, Organismen und Umwelt. B. **91**, 94
Oudman s. W. H. Arisz

Palkin, S., und T. C. Chadwick, Eine Vorrichtung, um das Stoßen zu vermeiden und das Sieden zu erleichtern. R. **90**, 353
Palmquist, E. M., Die gleichzeitige Bewegung von Kohlehydraten und Fluoreszein in entgegengesetzter Richtung im Phloem. R. **91**, 82
Palva, P., Die Wasserpermeabilität der Zellen von Tolypellopsis stelligera. R. **90**, 109
Parks, W. G., und C. F. Allard, Die katalytische Oxydation organischer Verbindungen in der Dampfphase. Herstellung von Toluylaldehyd und Phthalsäureanhydrit aus Xylol. R. **90**, 349
Paschke, M., Metallurgie des Eisens und ihre Beziehungen zur Braunkohle. R. **90**, 239
Patnode, W., E. J. Flynn und J. A. Weh, Synthetische Stoffe als Drahtisolierungen. Verwendung von Harzen des Polyvinyl-Azetaltyps für Magnetwindungsdrähte. R. **90**, 367
Paul, W., Nachträgliche Ermittlung der Lagenzahl an Hartpapieren. Chemisch-analytische Untersuchung von Verbundkörpern auf der Basis gehärteter Kunstharze. R. **90**, 236
Paulsen, O., und A. W. Reiz, Örtliche Empfindlichkeitsunterschiede in der Schicht der photographischen Platte. R. **90**, 117
Payne, H. F., Die Permeabilität organischer Flächenüberzüge für Feuchtigkeit. Die Verwendung von Glasgewebe bei Messungen der Permeabilität und Adsorption. R. **90**, 221
Pedersen, K. O., Zwischenwirkung von Proteinen in Lösung. R. **91**, 76
— s. a. The Svedberg
Pelshenke und G. Kunisch, Einfluß des Knetens auf Teig- und Brotbeschaffenheit. R. **91**, 91
Pennycuick, S. W., Zusammensetzung der kolloiden Platinmizelle. R. **90**, 350
Perlmann, G., Herstellung von kristallisiertem Eialbuminmetaphosphat. R. **91**, 73
— und H. Herrmann, Reaktion zwischen Metaphosphorsäure und Eialbumin. R. **91**, 73
Perutz, M., Radioaktive Knollen von Devonshire, England. R. **90**, 354
Petering, W. H., s. A. J. Stamm
Peters, H., s. A. R. Kemp
Pfankuch, E., und G. A. Kausche, Darstellung und Charakterisierung von Aucubamosaikvirus. R. **90**, 361
Pfanner, H., Nachweis von Glutingerbung. R. **90**, 118
Pfleiderer, H., Strahlungsbioklimatik. R. **90**, 354
Pflücke, M., Periodica Chimica. Titelabkürzungen. B. **91**, 206
Philipp, C., Technisch verwendbare Emulsionen. B. **90**, 375
Pickarski, G., und H. Ruska, Übermikroskopische Untersuchungen an Bakterien, besonders der sog. Nukleoide. R. **90**, 369
Pietz, J., s. A. Rotsch
Piffaud, C., s. A. Dognon
Pillemer, L., E. E. Ecker und J. R. Wells, Die Spezifität der Keratine. R. **90**, 110
Piper, J. D., A. G. Fleiger, C. C. Smith und N. A. Kerstein, Flüssige Dielektrika. Chemische, physikalische, elektrische Eigenschaften von Systemen, die Pb- oder Au-Seifen in flüssigem Paraffin enthalten. R. **90**, 122
Pirson, A., Wirkung des Alkalisierens auf Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella. R. **90**, 112
Plasmat, Die plastischen Massen in der Flugzeugkonstruktion. R. **90**, 245
Platzek, P., s. P. H. Hermans
Pleass, W. B., s. J. H. Bowes
Policard, A., Elementarmechanismus der Pneumoconiosemineralien. Wirkung von Permutit auf das Lungengewebe. R. **90**, 363
— s. a. E. Alara
Pomilio, U., Chlorgasbehandlung bei der Zellstoffherstellung. R. **90**, 366
Pont de Nemours, E. I. du, s. F. L. Yerzley
Price, L. E., und G. J. Thomas, Das Anlaufen von Silber und seinen Legierungen. R. **90**, 228
Prins, J. A., s. W. Dekeyser
Prior, A., Grundsätzliches über Händereinigungsmethoden in der Industrie, besonders Verunreinigungen in Verbindung mit Maschinenöl. R. **90**, 225
Proske, G., Thiokole. R. **90**, 232
Pschenitzyn, P. A., und I. A. Iljina, Untersuchung der Eigenschaften von Zementlösungen nach der Methode der Kapillaraufsaugung. R. **90**, 115

Quitmann, E., und H. Cauer, Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft. R. **91**, 322

Raalf, H., Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen. R. **90**, 246
Racicot, P. A., und C. S. Ferguson, Ein wirksames Entschäumungsreagens. R. **90**, 240
Radczewski, O. E., H. O. Müller und W. Eitel, Hydratation des Trikalziumsilikates. R. **91**, 323
Rademacher, H., s. H. Rath
Rall, E., s. R. Stoll
Rammler, E., Kritische Betrachtungen zur Frage der Fallgeschwindigkeit und Körnungskennlinie von Flugstäuben. R. **90**, 228
Randolph, A. F., Eigenschaften eines ideal plastischen Körpers. R. **90**, 125
Ranzi, S., und E. Tamini, Die Wirkung von NaSCN auf die Entwicklung von Froschembryonen. R. **90**, 112
Rao, A., Durchlässigkeit von Membranen für Kalziumsalze. R. **90**, 362
— G. G., Photosensibilisierung durch feste Stoffe: Titanoxyd. R. **90**, 351
Rath, H., und H. Rademacher, Die Beurteilung des Zelluloseabbaus. R. **90**, 236
Rathje, W., Phosphate: Hydroxylapatit. R. **91**, 73
Ratschewski, F. A., Wässerige kolloide Lösungen des Vitamins A. R. **90**, 123
Reinders, D. E., Der Vorgang der Wasseraufnahme durch Scheiben von Kartoffelknollengewebe. R. **91**, 81
Reinecke, F., s. H. Dolmetsch
Reinicke, R., Der Aufbau der Pektine in tedraedrischer Darstellung. R. **90**, 238
Reiz, A. W., s. O. Paulsen
Reploh, H., s. K. W. Jötten
Rettger, L. F., s. O. F. Edwards
Rhenania-Ossag Mineralölwerke A. G., Isolieröle. B. **91**, 96
Rhines, F. N., und C. Wells, Wirkung der Feinstruktur auf die Diffusion in festen Metallen. R. **90**, 363
— s. a. R. F. Mehl
Ricci, J. E., und T. W. Davis, Eine empirische Beziehung zwischen Löslichkeit schwach löslicher Elektrolyte und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. O. **91**, 196
Richter, Cl., Quantitative spektrographische Si-Bestimmungen im Blut. R. **91**, 199
Riddell, A. R., und C. M. Jephcott, Ein tödlicher Fall von unkomplizierter Silikose. R. **91**, 202
Rideal, E. K., Veränderung der Kautschukmoleküle und ihre Eigenschaften. R. **90**, 232
— und J. H. Schulman, Reaktionen mit Monolagen und ihre biologischen Gegenstücke. R. **91**, 321
Riehl, N., Fortschritte auf dem Gebiete der Luminiszenz fester Stoffe. R. **90**, 224
— Untersuchungen an natürlicher luminiszierender Zinkblende. R. **90**, 224
— s. a. G. Graue
Ries, E., Bedeutung spezifischer Mitosegifte für allgemeinere biologische Probleme. R. **90**, 112
Riley, R., Letzte Entwicklung in der Wasserenthärtung: Kohlenzeolithe. R. **91**, 325
Ringbom, A., Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten. R. **90**, 107
Roberts, G. L., und E. G. Emmert, Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ruß auf seinen elektrischen Widerstand. R. **91**, 87
— O., und S. A. Styles, Vermutliche Beziehungen zwischen dem Vorhandensein von Kolloiden und dem osmotischen Druck der Koniferennadeln. R. **90**, 107
Robinson, C., und J. W. Selby, Die Aggregation von Farbstoffen in verdünnten Lösungen. R. **90**, 222
— jr., C., s. a. J. Biscoe
— J. G., Die Analyse der organischen Beschleuniger. R. **90**, 232
Rochow, T. G., Mikroskopie in der Harzindustrie. R. **91**, 204
Roeder, H., Die Käseblähung. R. **90**, 238
— Fehler bei Ausführung der Labgärproben und deren Beseitigung. R. **90**, 238
Roelig, H., Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie: Hartgummi aus Buna. R. **91**, 87
Roffo, A. H., Boletin del Instituto de Medicina. Experimental para el estudio y tratamiento del cancer. B. **90**, 379
Rogall, E., Feinbau der Kieselmembran der Diatomeen. R. **91**, 80
Röhrig, H., und E. Käpernick, Die Ursache von Streifen bei eloxierten Profilen aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung. R. **90**, 114
Röhrs, W., H. Staudinger und R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. B. **90**, 370
Roller, P. S., und G. Ervin jr., Bestimmung von CO_2. Eine rasche turbidimetrische Methode. R. **90**, 108
Ronge, G., s. F. R. Meyer
Ronkin, S., s. M. Jessimontowski
Rooksby, H. P., Bleiarsenat und Bleiphosphat in Opalgläsern. R. **90**, 117
Rosenthal, Anwendung von Druckluft zum Homogenisieren und Fördern staubförmiger Massengüter. R. **90**, 228
Roßmann, E., K. Weise und A. Schubbe, Bestimmung der Haftfestigkeit von Anstrichen. R. **90**, 224
Rotsch, A., und J. Pietz, Kann man Roggen- neben Weizenmehl quantitativ bestimmen? R. **91**, 91
Rowinski, P., Mechanismus der Reabsorption der Glukose in der Niere. R. **91**, 200
Rudisill, H., und J. H. Hoch, Wie Röntgenstrahlen Zellen töten können. R. **91**, 79
Rudolph, H., Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie. R. **90**, 124
Ruemele, Th., Emulsionenstörer. R. **91**, 91
Ruff, G., s. F. Modern
Ruge, W., Die Melodie des Lebens. B. **91**, 96
Rumpf, E., und E. Geigl, Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. R. **91**, 71
Runnström, J., Einfluß von Kupfer auf die Entwicklungserregung des Eies von Arbacia. R. **90**, 113
Ruska, H., s. G. Pickarski, C. Wolpers
Russell, J., und R. E. Stauffer, Die Konstruktion von Elektrodialyse-Apparaten. R. **90**, 241
— W. W., und J. H. A. Harley, Verwendung von Quarzwolle in Filtertiegeln. R. **90**, 108

Russo, G., Die Wirkung intravenöser hypertonischer Kochsalzlösung auf die Albumine und Globuline des Serums und auf die Blut- und Serumviskosität bei Gesunden und Herzkranken. R. **90**, 227
Ruyssen, R. G., Die Saponine. R. **90**, 350
— Beständigkeit und Eigenschaften der Aerosole. R. **91**, 84
Rybnikow, W. A., und P. P. Alimowa, Gesintertes, schamottereiches, feuerfestes Material. R. **90**, 115
— — Mulitgebundenes, schamottereiches, feuerfestes Material. R. **90**, 115
Rypáček, Vl., Eine neue histologische Methode: Nachweis von Oxalsäure-Idioblasten mittels Reduktion von Silbernitrat. R. **90**, 242
Ryschkewitsch, E., Die Rekristallisation der Tonerde. R. **91**, 198
Ryznar, J. W., s. C. W. Foulk, F. K. Lindsay

Saal, R. N. J., s. P. C. Blokker
Sadolin, E., Analyse synthetischer, Maleinsäure enthaltender Harze. R. **91**, 204
Saeki, H., Humus-Ton-Komplexe. R. **91**, 75
Salewski, E., s. R. Nitsche
Samssonow, N., s. A. King
Sanders, E., Wirkung reiner Adrenalin- und Nebennierenextrakte per os und am isolierten Organ. R. **91**, 201
Sarin, J. L., und M. L. Beri, Saponinextraktion aus der Seifennuß. R. **90**, 366
Sauerteig, H., Sicherheitsglas für Schutzbrillen. R. **90**, 116
Saum, A. M., s. H. Neurath
Savelli, R., und C. Caruso, Periodische Niederschläge in Pflanzengeweben. R. **90**, 226
Säverborn, S., Sedimentations- und Diffusionsmessungen an Pektinstoffen. O. **90**, 41
Sawjalow, I., Chemische Verdichtung von Beton zur Erzielung der Wasserundurchlässigkeit und Korrosionsfestigkeit. R. **90**, 115
Sawyer, C. M., und M. S. Nichols, Respiratorischer Quotient des Belebtschlamms und von Mischungen aus Belebtschlamm und Abwasser. R. **90**, 369
Scarpa, O., Zwang der Annahme einer chemischen Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. R. **90**, 351
Schaaf, E., s. K. Freudenberg
Schaeffer, A., Qualitative und quantitative Fasertrennung. R. **91**, 89
Schantz, J. L., und T. Marvin, Abfallverwertung. Landaufschließung durch die chemische Industrie. R. **90**, 123
Scharrer, L., Kondensation von übersättigten Dämpfen an Ionen. R. **90**, 363; **91**, 84
Schartau, O., s. M. Hartmann
Schatzel, R. A., und G. W. Cassell, Synthetische elastische Polymere in der Kabelindustrie. R. **90**, 367
Scheibe, G., Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften polymerer Farbstoffe. R. **90**, 221
— A. Schöntag, J. Kopske und K. Henle, Eigenschaften reversibler Farbstoffpolymerisate und ihre Bedeutung für die Polymerisierung der photographischen Platte. R. **90**, 364
Schieber, W., Physikalische und chemische Prüfverfahren für Zellwolle. R. **90**, 235; **91**, 204
Schiebl, K., Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie. B. **90**, 378
Schierholtz, O. J., Die Entwässerung wässeriger Pigmentpasten. R. **90**, 229
Schiffter, W. H., M. M. Holm und L. F. Brooke, Die katalytische Hydrierung von Olefinen. R. **90**, 349
Schleede, A., B. Meppen und O. B. Jörgensen, Zitronensäure-Löslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten). R. **90**, 224
Schmidt, F. A., und H. Scholz, Einfluß der Milchsäure auf die Verkleisterung von Roggenmehl. R. **91**, 91
— F., s. E. Weitz
— H., Plasmazustand und Wasserhaushalt bei Lamium maculatum. R. **90**, 358
— W. J., Doppelbrechung des Amöbenplasmas. R. **90**, 358
Schmidt-Nielsen, S., und A. Markestad, Bestimmung der Phosphorsäure-Viskosität der Zellulose. — Einfluß der Zellulosekonzentration auf den numerischen Wert der „Phosphorsäure-Viskosität". R. **90**, 234
— und J. Stene, Eine Fehlerquelle bei Verwendung von Natriumsulfat als Trocknungsmittel bei der Fettextraktion. R. **90**, 112
Schmiescheck, U., Empfindlichkeitssteigerung der Negativschichten durch Quecksilberbehandlung. R. **90**, 230
— Schnelltrocknung von Fliegerfilmen. R. **90**, 116
Schmorl, K., Reifevorgänge an Brotgetreide (Weizen). R. **90**, 368
Schneider, Ch. L., s. K. V. Thimann
Schneiderhöhn, H., Die Kupferlagerstätten von Nordrhodesia und Katanga. R. **91**, 75
— Die sudetendeutsche Bergstadt St. Joachimsthal. R. **91**, 75
Schnurmann, R., Schaumverhindernde Vorrichtungen. R. **90**, 108
Schoenfeld, F. K., A. W. Browne jr. und S. L. Brous, Neue Entwicklungen von Koroseal. R. **90**, 243
Scholz, H., s. F. A. Schmidt
Schomssonowa, B. M., s. W. F. Shurawlew
Schöntag, A., s. G. Scheibe
Schoon, Th., Röntgenuntersuchungen an natürlichen Kohlen. R. **90**, 224
Schorr, L., Leptothrix crassa. Eisenbakterien. R. **91**, 321
Schottky, W., s. H. Dressnandt
Schramm, G., und A. Wolff, Cholesterinesterasen und ihre Beziehungen zur Fettresorption und zum Fetttransport. R. **91**, 82
Schrauth, W., Synthetische Fettsäuren und Seifen aus Kohle. R. **90**, 122
Schreiber, E., s. W. Heubner
— W., s. W. Kittel
Schuette, H. A., s. F. C. Oppen
Schuh, A. E., Haftfähigkeit von Anstrichen auf Metallen. R. **90**, 237

Schulerud, A., Das Roggenmehl. B. **90**, 249
Schulman, J. H., s. E. K. Rideal
Schultze, K., Kapillargesetze des Bodens. B. **90**, 268
Schulz, G. V., Kinetik der Kettenpolymerisationen: Verzweigungsreaktionen. R. **90**, 245
Schulze, R., Das Löten von Leichtmetallen. R. **91**, 85
— W., Fabrikationsschwierigkeiten bei Türkischrotölen höheren Sulfonierungsgrades. R. **90**, 121
Schulze-Pillot, Optimale Untersuchung von Strömungen im Innern von Flüssigkeiten, insbesondere mit Hilfe der Kinematographie. R. **90**, 107
Schwab, G.-M., K. Jockers, G. Dattler und A. N. Ghosh, Anorganische Chromatographie. R. **90**, 353
Schwalbe, F. G., Das Brikettieren des Glasgemengsels. R. **91**, 203
Schwarz, K., Elektrolytische Wanderung in metallischen Oberflächen. R. **90**, 350
— Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. B. **90**, 376
Schweitzer, O., Chlorkautschuk. R. **90**, 231
Schwertassek, Eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratzellulose und Fasern aus nativer Zellulose. R. **91**, 88, 204
Schwittmann, A., Neues Verfahren zur Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit härtbarer Kunststoffe. R. **90**, 245
Scott, G. S., s. G. W. Jones
Scott Blair, G. W., Einführung in die technische Fließkunde. B. **91**, 328
Scrase, F. J., Elektrische Ladung der Regentropfen R. **91**, 199
Seaber, W. M., Die kommerzielle Bestimmung von Karotin und verwandten Pigmenten, besonders von getrocknetem Gras und anderem Blattmaterial. R. **91**, 199
Sebedew, A. A., Röntgenanalyse der Struktur der Gläser. R. **90**, 114
Seborg, R. M., s. A. J. Stamm
Seck, W., und G. Fischer, Verhalten von Stärkelösungen bei extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten. O. **90**, 51
Seebach, F., Phenolharze, R. **90**, 243
Seiberlich, J., und U. T. Chao, Bestimmung der Aufsteigegeschwindigkeit von Natriumhydroxydlösungen in Zellstoff. R. **90**, 365
— s. a. J. R. Katz
Seidl, J., Maschinelle Entwässerung von Torf nach dem Thanner-Verfahren. R. **90**, 240
Seifriz, W., Die symmetrische Verteilung protoplasmatischer Teilchen in einem elektrischen Felde. R. **90**, 226
— Pathologische Veränderungen am Protoplasma. R. **90**, 226
Seitz, F., s. N. T. Gordon
Sekido, M., s. K. Hishiyama
Selby, J. W., s. C. Robinson
Semmens, E. S., Hydrolyse von Stärkefilmen durch polarisierte infrarote Strahlung. R. **91**, 319
Sen, B. N., Bildung periodischer Fällungen innerhalb anderer Niederschläge. R. **91**, 73
Seuberling, O., s. J. G. Heeren
Shapley, C., Die dunkle Materie im Sternsystem. R. **91**, 74
Shear, M. J., s. M. Belkin
Shepherd, C. B., und C. E. Lapple, Fließvorgang und Druckabfall in Zyklonstaubsammlern. R. **90**, 241
— S. E., R. C. Houck und C. Dittmar, Struktur von Solen und Gelen der Gelatine. R. **91**, 323
— R. H. Lambert und R. D. Walker, Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe: Adsorption von sensibilisierenden Farbstoffen. R. **90**, 117
Shida, K., Veränderungen der Eiweißkörper und des kolloid-osmotischen Druckes des zu- und abströmenden Blutes der Niere. R. **90**, 111
Shimadzu, Sch., Anordnung der Mikrokristalle von Bromsilber, elektrogefällt auf einer Silberplattenanode. R. **90**, 350
Shinkai, S., und Y. Hamazaki, Neue Methode zur Bestimmung von freiem Selen in selenrotem Glas. R. **90**, 353
Shurawlew, W. F., und B. M. Schomssonowa, Einfluß verschiedener chemischer Verbindungen auf die Abbindungsgeschwindigkeit und mechanische Festigkeit von Tamponagezement. R. **90**, 115
Simon, A., Ausblühungen an keramischen Erzeugnissen. R. **90**, 229
Skramtajew, B. G., Behandlung des beim Altern verschlechterten Portlandzements. R. **90**, 117
Small, J., und K. M. Maxwell, p_H-Erscheinungen in Beziehung zur Stomataöffnung. R. **90**, 109
Smekal, A., Der Gitterzustand von Alkalihalogenidkristallen. R. **90**, 354
— Zehn Jahre Raman-Effekt. R. **91**, 71
Smith, A. K., und S. J. Circle, Soya-Eiweiß. Ausfällung aus Wasser und alkalischen Lösungen durch Säuren und durch Elektrodialyse. R. **91**, 92
- L. T., und H. V. Claborn, Verwendung von Milchsäure. R. **90**, 237
— M. L., Prüfung von Zahnputzpulvern. R. **90**, 238
— O. M., s. R. E. King
— W. F., s. H. A. P. Trivelli
Solf, K., s. E. Manegold
Sollner, K., Ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung mikroskopischer Glaskügelchen. R. **90**, 107
Sommermeyer, K., und M. Dehlinger, Diskussion eines Gen-Modells. R. **90**, 110
Soresina, C., Kulturen in vitro von Sarkom mit Benzpyren. R. **91**, 201
Sorokin, H., Mitochondrien und Plastiden in lebenden Zellen von Allium cepa. R. **91**, 321
Spacu, G., und J. G. Murgulescu, Die komplexen Kupfer(I)thiosulfate. O. **91**, 294
Spandau, H., s. G. Jander
Spencer, L. J., Das Tektitproblem. R. **91**, 74
Speri Sperti, G., J. R. Loofbourow und C. M. Droyer, Proliferationsbefördernde Stoffe aus Zellen, die durch ultraviolette Strahlung geschädigt sind. R. **90**, 111
Spielberger, G., Quellbeständige kautschukähnliche neue Werkstoffe: Thioplaste. R. **90**, 232
Sprenger, L., s. H. W. Kohlschütter

Spreter v. Kreutenstein, Th., Grenzen der Stoffwechselleistung im Dentin. R. **91**, 80
Springer, A., Buna, Der deutsche Austauschwerkstoff für Kautschuk. R. **90**, 232
Sprunk, G. C., s. C. H. Fisher
Stadie, W. C., s. N. R. Joseph
Stahl, G. W., s. A. L. Eldar
Stamm, A. J., und W. H. Petering, Einfluß von Netzmitteln auf die Behandlung von Holz mit wässerigen Lösungen. R. **91**, 88
— und R. M. Seborg, Mit Kunstharz behandeltes Sperrholz. R. **90**, 366
Stanley, M. W., Die Vervielfältigung der Virusproteine. R. **90**, 355
— s. a. M. A. Lauffer
Starkweather, H. W., und Fr. C. Wagner, Neopren-Gemische. R. **90**, 233
— H. W., und F. C. Wagner, Neoprene-Kitte. R. **90**, 365
— und M. A. Youker, Plastifikation von Neoprene Typ G. R. **90**, 364
Stather, F., und H. Herfeld, Einfluß der Gerbart auf Zusammensetzung, Festigkeitseigenschaften und Abnutzungswiderstand des Leders in verschiedenen Schichten. R. **91**, 87
Stathi, K., s. C. Zenghelis
Staudacher, E. V., Mikrurgische Untersuchungen über die Spermatozoen von Discoglossus pictus. R. **90**, 357
Staude, H., Rolle der Oxydationsprodukte bei der Entwicklung. R. **90**, 116
— Der Entwicklungsvorgang. Rolle der Oxydationsprodukte. R. **90**, 118, 364
— s. a. E. Stenger
Staudinger, H., Makromolekulare Verbindungen. Natürliche und synthetische Fasern. R. **90**, 244
— Polymereinheitlichkeit und Polymolekularität der Zellulose. R. **91**, 89
— Organische Kolloidchemie. B. **91**, 93
— und J. Jurisch, Vergleich der Festigkeit von abgebauten Naturfasern und Kunstfasern aus Zellulose. R. **90**, 244
— und W. Kern, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. B. **91**, 205
— s. a. W. Röhrs
Staudt, E., Vergleich zwischen der Empfindlichkeitsgrenze der mechanischen Teigprüfung und der Backprobe. R. **91**, 204
Stauffer, R. E., s. J. Russell
Steimmig, F., Kunststoffe, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw., aus hochpolymeren Gebilden. P. B. **90**, 379
Stein, W. H., C. Niemann und M. Bergmann, Die quantitative Bestimmung von Aminosäuren. R. **90**, 222
Steinborn, B., Gummi als Konstruktionselement. R. **90**, 231
— W., s. C. M. Correns
Steiner, G., Einfluß des Gefrierens auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels. R. **90**, 368; **91**, 204
Steinhausen, W., Das Bogengangsystem des inneren Ohres als Wahrnehmungsorgan für Drehungen. R. **90**, 226
Steinmann, R., Neuere Verfahren zur Darstellung von Zellulosederivaten. R. **90**, 236
Stene, J., s. S. Schmidt-Nielsen
Stenger, E., und H. Staude, Fortschritte der Photographie. B. **91**, 206
Stenhagen, E., und T. Teorell, Die elektrophoretischen Eigenschaften der Thymonukleinsäure. R. **90**, 226
Stephany, K., s. H. A. Wannow
Stewart, W. M., Dehnbarkeit von Zellwandmaterial in Indol-3-Essigsäure. R. **91**, 82
Stock, E., Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie sowie für den einschlägigen Handel. B. **91**, 95
Stöger, R., Die Nierenschwelle und ihre Beeinflussung durch C-Vitamin. R. **91**, 321
Stoll, R., und E. Rall, Die Qualitätsprüfung von Zellwolle, besonders der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung der physikalischen Eigenschaften. R. **90**, 236
Storks, K. H., s. L. H. Germer
Strain, D. E., R. G. Kennelly und H. R. Dittmar, Methakrylatharze. R. **90**, 243
Strain, H. H., Kombination der elektrophoretischen und der chromatischen Adsorptionsmethode. R. **90**, 222
Stroebe, G. W., E. M. Baker und W. L. Badger, Wärmeübergangskoeffizienten an Filmen siedenden Wassers in einem vertikalen hohen Rohrverdampfer. R. **90**, 240
Strömgren, B., Die Materie im imterstellaren Raum. R. **90**, 225
Stroud, E. G., s. W. H. J. Vernon
Stuart, N., s. A. King
Stuckert, L., Porigkeit technischer Emails. R. **90**, 223
Studnitz, G. v., Physiologie des Sehens. B. **91**, 95
Stuewer, R. F., s. A. G. Olsen
Styles, S. A., s. O. Roberts
Suter, M., s. A. M. Buswell
Svedberg, The, Eine Aussprache über die Proteinmoleküle. R. **91**, 77
— und Sv. Brohult, Spaltung von Proteinmolekülen durch ultraviolettes Licht und α-Strahlen. R. 91,78
— und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. B. **91**, 325
— s. a. N. Gralén
Svensson, H., Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte. O. **90**, 141
Swangard, W. M., Eiweißgehalt ($N \times 6{,}25$) des Pferdeserums und seine Hauptbestandteile unter verschiedenen individuellen Bedingungen. R. **90**, 361
Swoboda, O., s. O. Wurz
Szantho, E. v., Aufbereitung tonhaltiger Braunkohle auf elektrostatischem Wege. R. **90**, 369
Szasz, St., s. A. Angelescu

Taft, R., Elektrische Leitfähigkeit von Solen und Gelen und ihre Beziehungen zum Problem der Gelstruktur. R. **91**, 71
— und L. E. Malm, Die elektrische Leitfähigkeit von Solen und Gelen in ihren Beziehungen zur Gelstruktur. R. **90**, 351

Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide: Das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser. O. **90**, 178
— s. a. K. Kanamaru
Takenouti, T., Veränderung der zirkulierenden Blutmenge durch Bluttransfusion und Infusion isotonischer Gummilösung bei normalen sowie entmilzten Kaninchen. R. **90**, 202
Talmund, S. L., T. S. Jurshenko und J. N. Wassiljewa, Einfluß der Weichmachungsmittel auf die Eigenschaften von Gummiarten aus Natriumdivinylkautschuk. R. **90**, 119
Tamini, E., s. S. Ranzi
Tatterfield, F., s. J. D. Martin
Teeters, W. O., s. V. W. Ware
Teller, G. L., Pflanzen-Diastase in Beziehung zu der Bildung und Struktur von Stärkekörnern. R. **90**, 226
Tennent, H. G., s. E. J. van Loon
Teodorescu, D., Die Steifigkeit der Gelatine. R. **90**, 119
Teorell, T., s. E. Stenhagen
Teunissen, P. H., s. H. G. Bungenberg de Jong
Teunissen-von Zijp, L., s. H. G. Bungenberg de Jong
Theis, M., Die spezifischen Wirkungen der Ultrakurzwellen. R. **90**, 355
Thiel, A., Vorstellungen von dem Zustandekommen des osmotischen Druckes. O. **91**, 316
— Absolutkolorimetrie. B. **91**, 326
Thiele, E. W., Verhältnis zwischen katalytischer Aktivität und Teilchengröße. R. **90**, 220
Thiemann, E., Vergleichende Untersuchung über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf Reißfestigkeit und Dehnbarkeit der Gespinste. R. **91**, 89
Thiene, H., Glas. B. **90**, 377
Thies, H. R., Pliolit, ein zyklisches Kautschukderivat. R. **90**, 233
Thimann, K. V., und Ch. L. Schneider, Rolle der Salze, H·-Konzentration und des Agar beim Ansprechen der Haferkoleoptile auf Auxine. R. **91**, 81
Thirring, H., und O. P. Fuchs, Photowiderstände. B. **90**, 376
Thomas, C. L., G. Egloff und J. C. Morell, Der katalytische Einfluß von Metallen auf Paraffinkohlenwasserstoffe. R. **90**, 367
— s. a. H. Tropsch
— G. J., s. L. E. Price
Thompson, W., s. D. E. Fowler
Thorun, G., Polarisationsmikroskopische Untersuchungen des Tarsus. R. **90**, 356
Thygesen, J. E., Die Anwendung von Smoluchowski's Koagulationstheorie auf das Problem der interkorpuskularen Anziehung. R. **81**, 72
— Die elektrische Leitfähigkeit einer Suspension homogener ellipsoider Teilchen. R. **91**, 72
— s. a. A. T. Jensen
Tobler, F., Theorie und Praxis des Wasserabstoßendmachens von Baumwolle und Bastfasern. R. **90**, 121
Tomaschek, R., und O. Deutschbein, Erschließung der Glasstruktur aus Fluoreszenzbeobachtungen. R. **90**, 118
Törnävä, S. R., Ausdehnungsvermögen nackter Pflanzenprotoplasten. R. **90**, 113
Torrence, M. F., und D. F. Frazer, Einfluß von Modifikationsagenzien auf vulkanisierte Neoprenemischungen. R. **90**, 364
Tóth, G., Die gerbstoffällende Wirkung von partiell abgebauten Leim- und Gelatinelösungen. R. **90**, 364
Towne, C. C., s. H. Levin
Toyama, O., s. Y. Kondo
Triff, J. E., s. R. E. Brewer
Trivedi, D. M., s. T. N. Mehta
Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, Empirische Beziehungen zwischen sensitometrischen und Größen-Frequenz-Eigentümlichkeiten in Serien photographischer Emulsionen. R. **90**, 116; **91**, 86
Tropsch, H., C. L. Thomas, J. C. Morell und G. Egloff, Chemische Reaktionen von Krackrückständen. R. **90**, 367
Tschirch, E., Fluoridhaltiger Kaltleim und seine giftgesetzliche Behandlung. R. **90**, 120
Tuley, W. F., Das „Frosten" von vulkanisiertem Kautschuk. R. **90**, 364

Ulrich, D., s. B. M. Watts
Umezu, M., und Th. Wagner, Die Gerüstsubstanz der Tuberkelbazillen. R. **90**, 359
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Thermodynamik der inneren Reibung. O. **90**, 172
Ursprung, A., Einfluß von Temperaturdifferenzen auf die Osmose. R. **90**, 359

Vernon, W. H. J., Dünne Oxydfilme auf Metallen. R. **91**, 203
— und E. G. Stroud, Die direkte Oxydation des Zinks. R. **91**, 85
Vetter, K. E., s. G. Agde
Vicar, R. Mc, s. H. T. Northen
Vierheller, H., Sulfitablauge und ihre Verwendungsmöglichkeit. R. **90**, 369
Vieweg, W., Reife der Viskose. R. **90**, 237
Vigneaud, V. du, G. W. Irwing jr., H. M. Dyer und R. R. Sealock, Elektrophorese von Präparaten des Hypophysenhinterlappens. R. **91**, 81
Voet, A., und van Elteren, Kennzeichen der Benetzbarkeit einer Oberfläche. R. **90**, 349
Vogel, H., Die Sulfitzellstoff-Ablauge und ihre Verwertung. B. **90**, 379
— W., Die physikalischen Eigenschaften von Isolierpapieren vom Standpunkt des Elektrotechnikers. R. **90**, 120
Voß, H., Das Vorkommen beruflicher Manganvergiftungen. R. **90**, 228
Vournazos, A. C., Eigenartige Magnesiazemente mit Hydroxydgelen. R. **91**, 323

Wada, B., Experimentelle Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung. R. **91**, 321
— Ei-iti, s. K. Kanamaru
Waeser, B., Großtechnische Betriebsapparaturen: Filtervorrichtungen. R. **90**, 240
— Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln. P. B. **90**, 251; **91**, 97, 207

Wagenbach, H., s. G. Jayme
Wagner, Fr. C., s. H. W. Starkweather
— G., s. G. Klemenc
— H., Ölemulsionen in der Anstrichtechnik. R. **90**, 230
— Die Körperfarben. B. **90**, 250
— Th., s. M. Umezu
Wannow, H. A., und K. Stephany, Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei einigen deutschen Zellwollen. R. **90**, 235
Ward, P. J., s. S. S. Bhatmagar
Ware, V. W., und W. O. Teeters, Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke. R. **91**, 91
Warren, T. E., K. W. Bowles und R. E. Gilmore, Mehrfachtests für Katalysatoren bei der Kohleverflüssigung. R. **90**, 220
— — — Hydrierungsversuche an kanadischer Kohle. R. **90**, 349
Wartenberg, H., Redoxpotentiale der Gewebebreiaufschlämmungen und der Gewebepreßsäfte von Pflanzenteilen. R. **90**, 362
Watts, B. M., und D. Ulrich, Eine wirksame schaumgebende Substanz aus Sojamehl. R. **91**, 92
Weber, A. L., H. C. Mc Lean, B. F. Driggers und W. J. O'Neill, Einfluß verschiedener Stoffe auf die Bedeckung und Adhäsion von Sprühbrühen und auf die Rückstandsentfernung von Äpfeln. R. **90**, 124
— H. C. P., Einfluß verschiedener Isolierstoffe auf Zellulose. R. **90**, 366
Weide, A., Beobachtungen an Plasmaexplantaten von Phycomyces. R. **90**, 357
Weidlein, E. R., Fortschritt durch Gemeinschaftsarbeit. Geschichte und Entwicklung des Sicherheitsglases. R. **90**, 116
Weise, K., s. E. Roßmann
Weiser, H. B., und W. O. Milligan, Konstitution kolloider Systeme der Hydroxyde. R. **91**, 198
Weitz, E., und F. Schmidt, Polarisation und Farbänderung bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. R. **91**, 70
Weixl-Hofmann, H., s. K. Höfler
Wells, C., s. F. N. Rhines
Wels, P., Eine katalytische Lichtwirkung in der Haut. R. **91**, 82
Wendling, A. V., Oberflächenaktive und Benetzungsmittel. R. **91**, 319
Wense, Th., Histamin und Verbrennung. R. **91**, 321
Wenusch, A., Der Tabakrauch. B. **90**, 250
Wergin, W., s. K. Heß
Werthan, S., und G. W. Ashman, Die Bewitterungsprüfung der Anstriche. R. **90**, 105
Weve, H. J. M., Entstehung und Behandlung der Netzhautablösung. R. **91**, 77
Weyde, E., Das „Verbrennen" von Bildern bei der Heißtrocknung. R. **90**, 116
— und E. Wicke, Die Gestalt der Sorptionsflächen bei der Ad- und Desorption unter verschiedenen Bedingungen. Experimenteller Teil. O. **90**, 156
White, J. F., Silika-Aerogel. R. **90**, 241
— Th., Die Toxizität von Kupfernitratlösungen bei Polycelis nigra. R. **90**, 109
Whittier, E. O., und S. P. Gould, Kaseinfaser. R. **90**, 235
Wicke, E., s. E. Weyde
Widemann, M., Durchlässigkeit der Atomgitter der Metalle für Wasserstoff. R. **90**, 114
Wiegner, G., Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum. B. **90**, 127
Wiessner, P., Neue Werkstoffe zur Herstellung von Schläuchen. R. **90**, 243
Willems, J., Orientierte Aufwachsungen von Somatoiden. O. **90**, 298
Williams, G. C., s. H. F. Johnstone
— R. C., Elektro-Abscheidung von Schmiermitteln aus wässerigen Dispersionen. R. **90**, 223
Willmore, C. B., s. R. B. Derr
Winckel, M., Biologie und Technologie pflanzlicher Diätnährmittel. R. **90**, 238
Winckelmann, J., Blücher's Auskunftsbuch für die chemische Industrie. B. **91**, 96
Winkel, A., Teilchengrößenbestimmung an Stauben. R. **91**, 199
Witte, M. A., s. H. H. Bible
Witzmann, H., Messung der Porosität von Filtern. R. **90**, 240
Wöhlisch, E., s. L. Jühling
Wolf, J., Herstellung mikroskopischer Präparate der Oberflächen verschiedener Objekte mit Hilfe der Adhäsionsmethode. R. **90**, 241
— K. L., s. H. Dunken
Wolff, A., s. G. Schramm
Wolpers, C., und H. Ruska, Strukturuntersuchungen zur Blutgerinnung. R. **91**, 80
Wooten, L. A., s. D. A. Mc Lean
Wray, R. I., s. E. L. Mc Mahan
Wuhrmann, K., s. A. Frey-Wyssling
Wurz, O., und O. Swoboda, Zellstoffpektine. R. **90**, 120

Yerzley, F. L., Das Haften von Neoprene an Metall. R. **90**, 365
— und E. I. du Pont de Nemours, Ein neuer Oszillograph für Stoßproben von Gummi und gummiähnlichen Stoffen. R. **90**, 233
Youker, M. A., s. H. W. Starkweather
Young, G. H., G. W. Gerhardt, W. K. Schneider und G. W. Seagren, Kontinuität des Films bei Überzügen aus synthetischen Harzen. R. **90**, 367

Zeller, F., Wirkungsweise des Massefilters gegenüber den verschiedenen Mikroorganismen des Bieres. R. **90**, 124
Zenghelis, C., und K. Stathi, Kolloides Rhenium und seine katalytischen Eigenschaften. O. **90**, 129
Ziegelmayer, W., Die naturwissenschaftlichen Grundlagen des Kochens und der Ernährung. B. **91**, 328
Ziegenspeck, H., Die Differenzierungserscheinung der Einzelzelle, studiert an Algen und Haaren im Lichte der Mizellehre. R. **90**, 113
Zillmer, K., Messung zäher Öle. R. **91**, 320
Ziltener, W., Abtötung aerober und anaerober Bakterien durch Ultravioletts trahlung. R. **91**, 78
Zschacke, F. H., Entglasungserscheinungen. R. **91**, 85

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 90 und 91

(1940)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**90** oder **91**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abblühvorgang bei Iris und Gladiolus, zellphysiologisch untersucht, Bancher. R. **90**, 109

Abfallprodukte, landwirtschaftliche, zellstoffhaltige, Lynch. R. **90**, 234

Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, Fischer. B. **90**, 251

Abfallverwertung. Landaufschließung durch die chemische Industrie, Schantz u. a. R. **90**, 123

Ablauge. Die Sulfitzellstoffablauge und ihre Verwertung, Vogel. B. **90**, 379

Absolutkolorimetrie, Thiel. B. **91**, 326

Absorption von Gasen durch Flüssigkeitströpfchen, Johnstone u. a. R. **90**, 349

Abwasser, Eisenoxydhydrosole als Fällungsmittel, Elder u. a. R. **90**, 369

— Respiratorischer Quotient des Belebtschlamms und von Mischungen aus Belebtschlamm und Abwasser, Sawyer u. a. R. **90**, 369

Adrenalin, adsorbiertes, seine Isolierung aus den Blutkörperchen und seine Bestimmung im Blute, Okamura. R. **91**, 80

— - und Nebennierenextrakte, reine, ihre Wirkung per os und am isolierten Organ, Sanders. R. **91**, 201

Adrenalinadsorption der Erythrozythen in vitro, Okamura. R. **91**, 80

— in vivo und die damit vor sich gehende Regulierung der Adrenalinkonzentration im Blut, Okamura. R. **91**, 80

Adsorption als Mittel zur Stabilisierung chemischer Verbindungen, Feitknecht. R. **90**, 221

— beeinflußt durch Photoaktivierung, Hedvall a. u. R. **90**, 106

— Die Gestalt der Sorptionsflächen bei der Ad- und Desorption unter verschiedenen Bedingungen. Experimenteller Teil, Weyde und Wicke. O. **90**, 156

— Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis, Grießbach. R. **90**, 105

— Kombination der elektrophoretischen und chromatischen Adsorptionsmethode, Strain. R. **90**, 222

— Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, Imre. O. **91**, 32

— Polarisation und Farbänderung bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen, Weitz u. a. R. **91**, 70

— potentialbestimmender Ionen: Adsorption von Säuren, Neutralsalzen und Basen an hochaktivierter Kohle in Abwesenheit und Gegenwart von Wasserstoff oder Sauerstoff, Kellermann und Lange. S. R. **90**, 89

— starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung. (Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient.) Broese. O. **91**, 20

— von Carbon Black und dessen Wirkung, Glaser. R. **91**, 70

Adsorption von Joddämpfen durch Pulver, Hamaker. R. **91**, 70

— von Salz an Gelatine, Docking u. a. R. **90**, 120

— von Sauerstoff durch aktive Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen, Juza u. a. R. **90**, 353

Adsorptionsgeschwindigkeit für Wasserdampf aus Luft durch Kieselgel, Ahlberg. R. **90**, 349

Adsorptionsmittel, Bestimmung ihrer Bindungsart, Juza u. a. R. **90**, 104

Adsorptionsstudien an Schmelz, Dentin und Knochen, Manly u. a. R. **91**, 200

Adsorptionsvermögen von Bariumsulfat, de Brouckère. R. **90**, 106

Adsorptive Bindung, ihre Chemie, Kautsky u. a. R. **90**, 104

Aerosole, ihre Beständigkeit und Eigenschaften, Ruyssen. R. **91**, 84

— ihre wissenschaftliche und technische Bedeutung, Müller. O. **90**, 1

Aktivitätskoeffizient. Eine empirische Beziehung zwischen Löslichkeit schwach löslicher Elektrolyte und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, Ricci und Davis. O. **91**, 196

— und Elektrolytadsorption: Adsorption starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung, Broese. O. **91**, 20

Aldehyde, polymere, ihre Kinetik, Löbering u. a. R. **90**, 125

Algen. Die Chemotaxis bei den Gameten von Grünalgen, Moewus. R. **90**, 225

— Protoplasmatische Ökologie der Meeresalgen, Biebl. R. **90**, 356

Alkalikrankheit und Selenvergiftung, Moxon. R. **90**, 111

Alkalisieren, seine Wirkung auf Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella, Pirson. R. **90**, 112

Alsifilm, Hauser. R. **90**, 221

Altern des Nichtlebenden, Liesegang. R. **90**, 356

— einer silberhaltigen Gelatine, Liesegang. R. **90**, 356

— seine kolloidchemische Seite und deren Bedeutung für die Entstehung und Behandlung einiger Krankheiten, Lampert. R. **90**, 356

— von Niederschlägen, Kolthoff u. a. R. **91**, 199

Aluminium-Magnesium-Legierung, die Ursache von Streifen bei eloxierten Profilen, Röhrig u. a. R. **90**, 114

Aluminiumarbeiter, norwegische, Auftreten von Asthma bronchiale, akute Kryolithvergiftung und Fluorosis, Evang. R. **90**, 114

Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Kränzlein. B. **91**, 95

Aluminiumfarben. R. **90**, 367

Aluminiumoxyde, ihre Lösbarkeit, Hüttig u. a. R. **90**, 104

Aluminiumstearate, Eigenberger und Eigenberger-Bittner. O. **91**, 287

Aminosäuren, ihre quantitative Bestimmung, Stein u. a. R. **90**, 222
Anästhesie und Stimulierung, protoplasmatischer Anteil dabei, Northen. R. **91**, 321
Analyse. Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Danckwortt u. a. B. **91**, 94
— qualitative, Anwendung der Chromatographie, Schwab u. a. R. **90**, 353
— qualitative organische, Anleitung, Staudinger. B. **91**, 205
Anlauffilme auf Kupfer, Dyess u. a. R. **91**, 319
Anstriche, Bestimmung ihrer Haftfestigkeit, Rossmann u. a. R. **90**, 224
— ihre Bewitterungsprüfung, Werthan u. a. R. **90**, 105
— ihre Haftfähigkeit auf Metallen, Schuh. R. **90**, 237
— Ölemulsionen in der Anstrichtechnik, Wagner. R. **90**, 230
Antioxydantien, „natürliche", ihre Chemie, Diemair u. a. R. **90**, 367
Antiseptika, handelsübliche, ihre bakteriziden Eigenschaften. Einfluß des p_H, Bittenbender u. a. R. **90**, 238
Anziehung, interkorpuskulare, Anwendung von Smoluchowski's Koagulationstheorie auf dieses Problem, Thygesen. R. **91**, 72
Apparate, chemisch-technische, Handbuch, Kieser. B. **90**, 251
— Die Konstruktion von Elektrodialyseapparaten, Russell u. a. R. **90**, 241
— Ein Miniaturpenetrometer für die Konsistenzbestimmung von Schmierfetten, Kaufmann u. a. R. **90**, 122
— Ein verbesserter Grignard-Apparat, Assaf u. a. R. **90**, 122
Apparaturen. Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen: Filtervorrichtungen (und Pressen). Waeser. R. **90**, 240
Aragonitröhren, schwarzer und blauer Sprudelstein, Hoffmann. R. **91**, 200
Arsenwasserstoff, seine Löslichkeit und Reaktionsweise im Blut, Jung. R. **91**, 201
Askorbinsäure, gebundene, im pflanzlichen Gewebe, Fujita u. a. R. **91**, 77
Asparagin, Adsorption und Transport in den Blättern von Vallis neria, Arisz u. a. R. **91**, 81
— -Aufnahme durch Vallisneria-Blätter, Wert der plasmolytischen Methode für ihren Nachweis, Arisz u. a. R. **91**, 202
Asthma bronchiale, akute Kryolithvergiftung und Fluorosis bei norwegischen Aluminiumarbeitern, Evang. R. **90**, 114
Astronomie. Die Materie im interstellaren Raum, Strömgren. R. **90**, 225
— Interstellare Materie, Lambrecht. R. **90**, 224
— Photographische Untersuchung der Venusatmosphäre. R. **90**, 224
Atemfilter, neues Verfahren zur Bewertung ihrer Staubschutzleistung, Frieß. R. **90**, 228
Atmosphäre der Venus, ihre photographische Untersuchung. R. **90**, 224
— Schichtenbildung, Liesegang. R. **91**, 76
Atmung und Photosynthese, ihre Aufhebung bei Chlorella pyrenoidosa durch organische Verbindungen, welche die Kupferkatalyse aufheben, Green u. a. R. **91**, 81
Atomgitter der Metalle, ihre Durchlässigkeit für Wasserstoff, Widemann. R. **90**, 114
Auge. Eine elektrophoretische Untersuchung an den Proteinen der Augenlinse und des Glaskörpers, Hesselvick. R. **91**, 79
— Entstehung und Behandlung der Netzhautablösung, Weve. R. **91**, 77
— Permeabilität der einzelnen Hornhautzellschichten, Iwai. R. **91**, 77
— Physiologie des Sehens, v. Studnitz. B. **91**, 95
Azetylcholinwirkung durch Adsorption an Eiweißkörper, ihre Änderung, Hein. R. **90**, 112

Bakterien, Abtötung aerober und anaerober durch Ultraviolettbestrahlung, Ziltener. R. **91**, 78
— Beziehung einiger Respirationsenzyme zur Maximaltemperatur des Wachstums von Bakterien, Edwards u. a. R. **90**, 226
— Eisenbakterien. Leptothrix crassa, Schorr. R. **91**, 321
— ihre Strahlenbiologie. Experiment und Theorie, Jordan. R. **90**, 113
— ihre übermikroskopische Untersuchung, besonders der Nukleoide, Pickarski u. a. R. **90**, 369
— Kapselbildung, Hoogerheide. R. **91**, 78
Bakterienpopulation, Korinek. R. **91**, 205
Bakteriophagen, ihre Konzentrierung und Reinigung, Northrop. R. **91**, 81
Bakterizide Wirkungen ultravioletter Strahlung, erzeugt durch Niederdruck-Quecksilberlampen, Koller. R. **91**, 321
Bariumsulfat, sein Adsorptionsvermögen, de Brouckère. R. **90**, 106
Basalt. Rosettenförmige Ausbildung von Säulenteilen im Basalt des Breiten Berges bei Striegau in Schlesien, Murawski. R. **90**, 225
Basen und Chlorid, ihre gleichzeitige Bestimmung am gleichen Serummuster mittels Elektrodialyse, Joseph u. a. R. **91**, 83
Baumwoll- und Leinengewebe für Waschversuche und Verfahren zur Probeentnahme bei der Bestimmung von Festigkeitsänderungen bei Waschung, Köhler. R. **90**, 236
Baumwolle und Bastfasern, Theorie und Praxis ihres Wasserabstoßendmachens, Tobler. R. **90**, 121
Bazillen. Die Gerüstsubstanz der Tuberkelbazillen, Umezu u. a. R. **90**, 359
Befruchtungs- und geschlechtsbestimmende Stoffe bei Pflanzen und Tieren, Kuhn. R. **91**, 79
Benetzbarkeit einer Oberfläche, Voet u. a. R. **90**, 349
Benetzung und Ausbreitung in bezug zu den Eigenschaften wässeriger Lösungen. Mischung von Soda mit n-Kapron-, n-Kapryl-, n-Kaprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäuren, Cupples. R. **91**, 70
Benetzungs- und oberflächenaktive Mittel, Wendling. R. **91**, 319
Benzpyren, seine Wirkung auf lebende Zellen, Mottram. R. **91**, 200
Beschleuniger, organische, ihre Analyse, Robinson. R. **90**, 232
Beton, seine chemische Verdichtung zur Erzielung der Wasserundurchlässigkeit und Korrosionsfestigkeit, Sawjalow. R. **90**, 115
Bier. Wirkungsweise des Massefilters gegenüber den verschiedenen Mikroorganismen des Bieres, Zeller. R. **90**, 124

Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte: a) Sphingomyelin. b) Stellung des Rubidiums und Zäsiums in der Wirkungsreihe der Alkalikationen, Bungenberg de Jong, Teunissen-van Zijp und Teunissen. O. **91**, 311
Biologie, theoretische, ihre Eigengesetzlichkeit, Donnan. R. **90**, 111
Biologische Arbeitsmethoden, Handbuch, Abderhalden. B. **90**, 128
— Gegenstücke zu Reaktionen mit Monolagen, Rideal u. a. R. **91**, 321
Bios, biologische Versuche über seine dialysierten Anteile, Norris u. a. R. **90**, 111
Bitumen, einige seiner physikalischen Konstanten, Blokker. R. **90**, 368; **91**, 91
Blätter. Wert der plasmolytischen Methode für den Nachweis der aktiven Asparaginaufnahme durch Vallisneria-Blätter, Arisz u. a. R. **91**, 202
Bleibaum, seine Morphologie, King u. a. R. **91**, 199
Bleichromate, orangefarbige und rote molybdänhaltige nichtbasische, kritische Betrachtungen über ihre Darstellung. R. **90**, 229
Blücher's Auskunftsbuch für die chemische Industrie, Winckelmann. B. **91**, 96
Blut, Beeinflussung glomerulärer Filtration und tubulärer Rückresorption durch seine p_H-Änderungen, Koiwa. R. **91**, 80
— Bestimmung der Gesamtbasen in Blut und anderen biologischen Flüssigkeiten nach der Elektrodialysenmethode von Adair und Keys, Keys. R. **91**, 83
— der Niere, zu- und abströmendes, Veränderungen seiner Eiweißkörper und des kolloid-osmotischen Druckes, Shida. R. **90**, 111
— Die Proteine des Blutserums bei arterieller Blutdrucksteigerung, Castex u. a. R. **90**, 355
— Isolierung des adsorbierten Adrenalins aus den Blutkörperchen und die Adrenalinbestimmung im Blute, Okamura. R. **91**, 80
— Löslichkeit und Reaktionsweise des Arsenwasserstoffs im Blut, Jung. R. **91**, 201
— Quantitative spektrographische Si-Bestimmungen im Blut, Richter. R. **91**, 199
— Veränderung der zirkulierenden Blutmenge durch Bluttransfusion und Infusion isotonischer Gummilösung bei normalen sowie entmilzten Kaninchen, Takenouti. R. **91**, 202
Blutalbumin, seine Gewinnung. R. **90**, 238
Bluteiweiß, seine Veränderungen und die seines kolloidosmotischen Druckes bei Sauerstoffmangel im azidotischen und alkoholischen Zustand und bei rasch aufeinanderfolgender Luftdruckveränderung und -wiederherstellung, Ishikawa. R. **91**, 201
Blütenanlage, Photoperiodismus in Beziehung zu Hormonen als ihre Faktoren, Hammer u. a. R. **91**, 83
Blutgerinnung. Beziehung zwischen der blutgerinnungsfördernden Wirkung der Gallussäure und ihrer Konstitution, Noda u. a. R. **90**, 111
— Strukturuntersuchungen, Wolpers u. a. R. **91**, 80
— und Lipoide, Jühling. O. **91**, 47
Blutplasma-Proteine, beeinflußt durch intravenöse Injektion von Gummiarabikum, Heckel u. a. R. **91**, 202
— — beeinflußt durch Leberschädigung, veranlaßt durch Tetrachlorkohlenstoff und Gummiarabikum, Erickson u. a. R. **91**, 202
Boden. Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen, Laatsch. R. **91**, 76
Boden. Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit polydisperser Kaolin-, Quarz- und Bodenpulver in Elektrolytlösungen, Kandilarow. O. **90**, 320
— seine Kapillargesetze, Schultze. O. **90**, 268
— Zusammenhang zwischen kolloidchemischen sowie bodenphysikalischen Kennziffern bindiger Böden und Frostwirkung, Endell u. a. B. **90**, 127
Bodenart, ihre Kennzeichnung, v. Nitsch. R. **90**, 354
Bodenstoffe, organische, ihre kolloiden Eigenschaften, Hall u. a. R. **90**, 354
Braunkohle und Metallurgie des Eisens, Paschke. R. **90**, 239
Braunkohlenbrikettbildung, ihre Ursachen, Agde u. a. R. **90**, 239
Braunkohlenkokse, stückfeste, verschiedene Einflüsse bei ihrer Herstellung, Hock. R. **90**, 239
Braunkohlenstaub-Wolken, Entflammungsversuche, Mayer. R. **91**, 203
Brikettierung. Stückigmachung, besonders die Agglomeration ohne Bindemittel durch Anwendung von Druck, Maul. R. **91**, 92
Bromsilber, Anordnung seiner Mikrokristalle, elektrogefällt auf einer Silberplattenanode, Shimadzu. R. **90**, 350
— seine Reduktion durch Stannit, Lüppo-Cramer. R. **90**, 116
Brot, das Einfrieren als ein Mittel, sein Altbackenwerden zu verzögern, Cathcart. R. **90**, 237
— Einfluß des Knetens auf Teig- und Brotbeschaffenheit, Pelshenke u. a. R. **91**, 91
— Mehl, Getreide, Forschungsergebnisse 1938, Haevecker. R. **90**, 249
— und Teigstruktur, einige mikrophotographische Studien, Butterworth u. a. R. **91**, 324
Brotgetreide (Weizen), Reifevorgänge, Schmorl. R. **90**, 368
Buna, der deutsche Austauschwerkstoff für Kautschuk, Springer. R. **90**, 232
— technische Anwendungen in der chemischen Industrie: Hartgummi aus Buna, Roelig. R. **91**, 87

Celodal, ein neues Einbettungsmittel, Richtlinien für seine Anwendung, Hoepke. R. **91**, 93
Cerebrospinal-Flüssigkeit, ihr Gehalt an Zellen und Proteinen, Neel. B. **90**, 249
Chalzedon, Quarzin und Lussatit, Einfluß von Spannungen auf die Regelung ihrer Quarz- und Cristobalit-Kriställchen, Laves. R. **91**, 75
Chemie, angewandte, und die Zerschäumung, Ostwald und Mischke. O. **90**, 17, 77, 205
— anorganische, Handbuch, Abegg u. a. B. **90**, 248
— organische, und Aluminiumchlorid, Kränzlein. B. **91**, 95
— physikalische, Einführung. Die Kolloidchemie, besonders für Biologen und Mediziner, Kruyt. B. **91**, 206
— physiologische, für Mediziner und Physiologen, Brandt. R. **90**, 248
Chemische Industrie, Blücher's Auskunftsbuch, Winckelmann. B. **91**, 96
— Zeitschriften, Pflücke. B. **91**, 206
Chemisches Praktikum für Mediziner, Bode u. a. B. **91**, 206
Chinhydron-Kollodiummembranen, ihre Porenweite, Struktur und Eigenschaften, Knöll. R. **90**, 124

Chlorionen aus Gewebe, ihre Elektrodialyse, Oster u. a. R. **91**, 83
Chlorophyll, einige seiner Eigenschaften in Beziehung zu seiner biologischen Funktion, Hanson. B. **91**, 327
Chloroplasten von Spirogyra, ihr Verhalten bei Zentrifugierung, Eibl. R. **90**, 358
Chloropren, Mechanismus seiner Polymerisation, Bolland u. a. R. **90**, 119, 242
Cholesterinesterasen und ihre Beziehungen zur Fettresorption und zum Fetttransport, Schramm u. a. R. **91**, 82
Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode, Cook. R. **90**, 106
Chromatographie, anorganische, Schwab u. a. R. **90**, 353
Chromosom, seine physikochemische Struktur, Kaplan. R. **91**, 79
Chromosomstruktur, gesehen von einem Genetiker, Demerec. R. **91**, 81
Cryo-Vac. R. **90**, 237

Dämpfe, übersättigte, ihre Kondensation an Ionen, Scharrer. R. **90**, 363; **91**, 84
Dentin, Grenzen der Leistung seines Stoffwechsels, Spreter v. Kreudenstein. R. **91**, 80
Dialyse. Die Konstruktion von Elektrodialyse-Apparaten, Russell u. a. R. **90**, 241
— und freie Diffusion als Bestimmungsmethoden von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe, Jander u. a. R. **91**, 205
— von Seife in wässeriger Lösung, ihre Messung, Lamm. O. **91**, 275
Diatomeen, Feinbau ihrer Kieselmembran, Rogall. R. **91**, 80
Diatomeenerde, ihre Geschichte, Honey. R. **91**, 199
Dielektrika, flüssige, chemische, physikalische, elektrische Eigenschaften von Systemen, die Pb- oder Cu-Seifen in flüssigem Paraffin enthalten, Piper u. a. R. **90**, 122
Dielektrische Messungen an Kolloiden, Kruyt und Kunst. O. **91**, 1
Diffusion. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten, Ringbom. R. **90**, 107
— gleichzeitige, von Ni und Si in Kupfer, Mehl u. a. R. **91**, 85
— in festen Metallen, Wirkung der Feinstruktur, Rhines u. a. R. **90**, 363
— Praktische Anwendung der Thermodiffusion im Trennrohr, Clusius u. a. R. **91**, 74
— verschiedener Metalle in Al, Beerwald. R. **91**, 85
— von Wasserstoff durch Eisen bei Zimmertemperatur, de Boer u. a. R. **91**, 203
Diffusionen, intramolekulare, Christiansen. R. **91**, 319
Dikarbongas, seine Reaktionen, Klemenc u. a. R. **91**, 72
Diphtherie-Antitoxin, seine Reinigung und Konzentrierung durch Adsorption nach seiner Autolyse mit Pepsin, Hansen. R. **90**, 360
— Physikalisch-chemische Untersuchungen über den proteolytischen Abbau von Antidiphtherie-Serum, Modern u. a. R. **90**, 361
Dolomite und Feuerstein der suessonischen Phosphatformation von Hodna (Constantine), Cayeux. R. **90**, 109
Doppelbrechung. Analyse der Formdoppelbrechungskurven, Frey-Wyssling. O. **90**, 33
Drahtisolierungen aus synthetischen Stoffen. Verwendung von Harzen des Polyvinyl-Azetaltyps für Magnetwindungsdrähte, Patnode u. a. R. **90**, 367
Drosera capensis L., Einfluß der Aggregation auf den Transport von Asparagin und Koffein in ihren Tentakeln, Arisz u. a. R. **91**, 202
Drucktechnische Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier, Albrecht. R. **90**, 236
Düngemittel. Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, Waeser. P. B. **90**, 251; **91**, 97, 207

Ei von Arbacia, Einfluß von Kupfer auf seine Entwicklungserregung, Runnström. R. **90**, 113
Eialbumin der Tölpelkopf-Schildkröte, Kondo. R. **91**, 200
— in Reaktion mit Metaphosphorsäure, Perlmann u. a. R. **91**, 73
— -Metaphosphat, seine Herstellung, Perlmann. R. **91**, 73
— natives, in Reaktion mit Jod und Jodazetamid, Anson. R. **91**, 82
Einbettungsmittel Celodal, Richtlinien für seine Anwendung, Hoepke. R. **91**, 93
Eisen, Diffusion von Wasserstoff bei Zimmertemperatur, de Boer u. a. R. **91**, 203
+ Neues aus seiner Metallurgie und deren Beziehungen zur Braunkohle, Paschke. R. **90**, 239
+ seine Abscheidungsformen bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase, Beischer. R. **91**, 84
— seine Bindung in Eiweißstoffen, Fischer u. a. R. **90**, 360
— zum Elektroformenbau. Der Echoprozeß, Bull u. a. R. **91**, 322
Eisenoxyd, Reaktionsvermögen seiner α- und γ-Modifikation, Caglioti u. a. R. **91**, 319
— sein Diffusionsverhalten und seine Porenstruktur, Graue u. a. R. **90**, 107
Eisenrost, seine mikroskopischen Formen, Ackermann. O. **90**, 26
Eiweißkörper, unterschiedliche Wirkung von Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, Heeren u. a. R. **91**, 83
Eiweißstoffe des Organismus, ihre Feinstruktur als Ausdruck von dessen ererbter Gesamtkörperstruktur, Abderhalden. R. **90**, 110
— und die Bindung des Eisens, Fischer u. a. R. **90**, 360
Elastizität. Grundlagen der dreidimensionalen Photoelastizität, Hetény. R. **90**, 351
Elektrische Entladungen, stille, ihre Einwirkung auf Kautschuklösungen, Hock und Leber. O. **90**, 65
— Ladungen, ihr Austausch zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen bei mechanischen Kraftwirkungen, Banerji. R. **90**, 351
— Leitfähigkeit dünner Thalliumschichten auf einer Pyrex-Glasoberfläche, Bristow. R. **91**, 319
— — einer Suspension homogener ellipsoider Teilchen, Thygesen. R. **91**, 72
— — von Oberflächen, Kanamaru u. a. R. **91**, 319
— — von Solen und Gelen in ihren Beziehungen zur Gelstruktur, Taft u. a. R. **90**, 351; **91**, 71
Elektroden aus Kohle, poröse, Heise. R. **90**, 107
Elektrodenvorgänge, die zu ihrer Kenntnis notwendige Berücksichtigung der freien Diffusion entladener Ionen, Heinrich u. a. R. **91**, 73

Elektrodialyse, eine Mikromethode zur Bestimmung der Basen, Adair u. a. R. **91**, 83
Elektroformenbau aus Eisen. Der Echo-Prozeß, Bull u. a. R. **91**, 322
Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient: Adsorption starker Säuren an Kohle und ihre Berechnung, Broese. O. **91**, 20
Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Schwarz. B. **90**, 376
— — in metallischen Oberflächen, Schwarz. R. **90**, 350
Elektronendurchtritt durch dünne Isolatorschichten, Klarmann u. a. R. **90**, 221
Elektronen-Übermikroskop, elektrostatisches, und einige Anwendungen in der Kolloidchemie, Mahl. O. **91**, 105
— — -Anlage, neue, ihre Ergebnisse, v. Ardenne. R. **91**, 73
Email, technisches, seine Porigkeit, Stuckert. R. **90**, 223
Emaniermethode bei Chrom- und Eisenhydroxyden, Cook. R. **90**, 106
Embryonalentwicklung verschiedener wirbelloser Tiere, Sonderungsprozesse während der Frühzeit, Gersch. R. **91**, 77
Emulsionen, technisch verwendbare, Philipp. B. **90**, 375
Emulsionenstörer, Ruemele. R. **91**, 91
Emulsionsbildung, ihre unmittelbare Beobachtung, Clayton u. a. R. **90**, 106
Entladung, leuchtende, in einem Gas bei Anwesenheit von Chlornatrium, Déjardin u. a. R. **91**, 71
Entwicklung. Rolle der Oxydationsprodukte, Staude. R. **90**, 116
Entwicklungsvorgänge, ihre Auslösung durch Wirkstoffe, Kühn. R. **90**, 225
Enzyme, Temperaturoptimum ihrer Wirksamkeit in Abhängigkeit von ihrer Herkunft und ihrem Reinheitsgrad, Firdman. R. **90**, 355
Enzymologie, kurzes Lehrbuch, Bersin. B. **90**, 248
Ernährung: Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung, Kittel u. a. B. **90**, 249
Erythemerzeugung durch ultraviolette Strahlung, Primärvorgang, Hamperl u. a. R. **90**, 110
Erzbildung, rezente, auf der Insel Vulcano, Bernauer. R. **90**, 109
Euglenen, Rhythmik ihres metabolischen Formwechsels, Kamiya. R. **90**, 356
Euglobuline und Pseudoglobuline, Hooft. B. **91**, 96
Eukolloide. Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Röhrs, Staudinger und Vieweg. B. **90**, 370
Expektorantien, ihre Wirkungsweisen, Liesegang. R. **91**, 80

Fäden, Streifen, Bänder usw. aus hochpolymeren Gebilden, Steimmig. P. B. **90**, 379
Farben: Aluminiumfarben. R. **90**, 367
— Bindemittel für Leuchtfarben. R. **91**, 323
— Geringere Mahlarbeit durch Anreiben der Farben in der Wärme, Gardner. R. **90**, 124
— Kaseinfarben, v. Artus. R. **90**, 121
— Körperfarben, Wagner. B. **90**, 250
— Metachromasie, Bank u. a. R. **90**, 242
— und Lackindustrie sowie einschlägiger Handel, Taschenbuch, Merz u. a. B. **91**, 95
Farbraster, neues. R. **90**, 117
Farbstoffe, ihre Aggregation in verdünnten Lösungen, Robinson u. a. R. **90**, 222
— organische, ihre Stereoisomerie und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften polymerer Farbstoffe, Scheibe. R. **90**, 221
— ihre physikochemische Untersuchung in ihren biologischen Anwendungen, Lison u. a. R. **90**, 358
— zelleigene, ihre rhythmischen Fällungen in Zellmembranen, Küster. R. **90**, 356
Fasern, natürliche und synthetische. Makromolekulare Verbindungen, Staudinger. R. **90**, 244
— Quantitative Bestimmung des Kaseinfasergehaltes in Mischgespinsten, Hartung. R. **90**, 244
— Vergleich der Festigkeit von abgebauten Naturfasern und Kunstfasern aus Zellulose, Staudinger u. a. R. **90**, 244
Faserrohstoffe, ihr Aufschluß durch mehrwertige Alkohole, Erbring. R. **90**, 120
Faserstoffe, Anwendung des Polarisationsmikroskops bei ihrer Untersuchung, Herzog. R. **91**, 324
Fasertrennung, qualitative und quantitative, Schaeffer. R. **91**, 89
Fata morgana. Das rätselhafte Seefeuer „Siranui" in Japan, Miyanisi. R. **90**, 108
Feinheit fester Stoffe und ihre technologische Bedeutung, Andreasen. B. **91**, 95
Fellbehandlung und Bekleidungsfragen, diluviale, Obermaier. R. **91**, 203
Fett. Cholesterinesterasen und ihre Beziehungen zur Fettresorption und zum Fetttransport, Schramm u. a. R. **91**, 82
— Ein Miniatur-Penetrometer für die Konsistenzbestimmung von Schmierfetten, Kaufmann u. a. R. **90**, 122
— Einfluß von Druck auf Schmierfette, Farrington u. a. R. **90**, 122
Fettextraktion, eine Fehlerquelle bei Verwendung von Natriumsulfat als Trocknungsmittel, Schmidt-Nielsen u. a. R. **90**, 112
Fettflecke auf Glas, Mérigoux. R. **90**, 105
Fettgewebe, Modellversuche zu seiner Entstehung, Huzella. R. **91**, 80
Fettsäuren und Seifen, synthetische, aus Kohle, Schrauth. R. **90**, 122
Feuchtigkeitsbestimmung der Luft mit Hilfe von Transparentfolien, Loeser. R. **90**, 223
Feuersteinproblem, Kühnel. R. **90**, 240
Fibrin, seine mechanischen und Materialeigenschaften, Ebbecke. O. **91**, 134
Fibrinogen. Verhalten des Plasma-Fibrinogens beim Menschen, Ham u. a. R. **91**, 79
Fibrinogenolyse unter dem Einfluß hydrotroper Substanzen, Jühling u. a. R. **90**, 360
Fibroblasten, Zellreizung an ihren Kulturen, Heubner u. a. R. **91**, 201
Film aus Aluminiumsilikat (Alsifilm) Hauser. R. **90**, 221
— Elektrische Abscheidung einer dünnen Schicht gepulverter Stoffe, de Boer u. a. R. **90**, 221
— Permeabilität organischer Flächenüberzüge für Feuchtigkeit, Payne. R. **90**, 221
— seine Kontinuität bei Überzügen aus synthetischen Harzen, Young u. a. R. **90**, 367
— Übertragen dünner Oxydfilme von Metallen auf Zelluloid, Evans. R. **91**, 71
Filme. Anlauffilme auf Kupfer, Dyess u. a. R. **91**, 319
— Dünne Oxydfilme auf Metallen, Vernon. R. **91**, 203

Filter, Messung ihrer Porosität, Witzmann. R. **90**, 240
— Methodik der Bestimmung ihrer maximalen Porenweite, Knöll. O. **90**, 189
— mit bekannter, gleicher Porenweite bis zur Größe kolloider Teilchen, Berndel. O. **90**, 194
— Wirkungsweise des Massefilters gegenüber den verschiedenen Mikroorganismen des Bieres, Zeller. R. **90**, 124
Filtergeschwindigkeit von Ton- und Ölschlämmen, Bible u. a. R. **90**, 241
Filterhilfsstoffe, ihre Wirkungsart, Carman. R. **90**, 241
Filtervorrichtungen und Pressen, Waeser. R. **90**, 240
Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie. R. **90**, 124
Filtrationsfähigkeit und Flüssigkeitsaufnahme von Sedimenten, v. Buzágh und Erényi. O. **91**, 191
Fischsterben, ungewöhnliches, Keim. R. **90**, 369
Fleisch. Einfluß des Gefrierens auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels, Steiner. R. **90**, 368; **91**, 204
Fliegerfilme, ihre Schnelltrocknung, Schmieschek. R. **90**, 116
Fließkunde, technische, Einführung, Scott Blair. B. **91**, 328
Flotationszelle für das Laboratorium, Leaf u. a. R. **90**, 354
Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung, Kolarow. O. **90**, 294
Flugzeugbau. Verwendung plastischer Massen, Marschner. R. **90**, 245
Flugzeuge, Die plastischen Massen bei ihrer Konstruktion, Plasmat. R. **90**, 245
Fluor und Zähne, Harkdt. R. **91**, 81
Flüssigkeiten, ihre Morphologie: Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme, Dunken, Klapproth und Wolf. O. **91**, 232
— organische, ihre Entwässerung mit aktivem Aluminiumoxyd, Derr u. a. R. **90**, 223
Flüssigkeitströpfchen, kleine, Rumpf u. a. R. **90**, 71
Föhnwirkung im menschlichen Körper, Henkel. R. **91**, 76
Formaldehyd, seine Herstellung durch Oxydation von Methylalkohol, Franzisod. R. **91**, 74
Formdoppelbrechungskurven, ihre Analyse, Frey-Wyssling. O. **90**, 33
Froschhaut, isolierte, aktive Resorption von Cl′ und asymmetrisches Potential an der isolierten Froschhaut, Koizumi. R. **91**, 80
Fungizide Mittel, Bückmann. R. **91**, 324

Gallussäure, Beziehung zwischen ihrer blutgerinnungsfördernden Wirkung und ihrer chemischen Konstitution, Noda u. a. R. **90**, 111
Gas. Entgasungs-Kuppen auf den Sedimenten der Niederweser, Goemann. R. **90**, 225
— Leuchtende Entladung in einem Gas bei Anwesenheit von Chlornatrium, Dejardin u. a. R. **91**, 71
— Stoff-Formung im Gasmedium, Kohlschütter u. a. R. **91**, 84
Gasabsorption durch Flüssigkeitströpfchen, Johnstone u. a. R. **90**, 349
Gase, Bestimmung ihrer Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten, Ringbom. R. **90**, 107
— disperse, ihre Kolloidphysik, Auerbach. R. **90**, 114,
Gefrieren, sein Einfluß auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels, Steiner. R. **90**, 368; **91**, 204
Gel, thermoreversibles, Theorie seiner Konstitution, Hirata. R. **91**, 73
Gelatine bei der Adsorption von Salz, Docking u. a. R. **90**, 120
— ihre Steifigkeit, Teodorescu. R. **90**, 119
— silberhaltige, ihr Altern, Liesegang. R. **90**, 356
— Struktur ihrer Sole und Gele, Sheppard u. a. R. **91**, 323
Gele, anorganische, hergestellt durch Zerreiben hydratisierter fester Salze, Katsuray u. a. R. **91**, 72
— ihr Gleichgewicht, Michaud. R. **91**, 320
— und Sole, ihre elektrische Leitfähigkeit und deren Beziehungen zum Problem der Gelstruktur, Taft. R. **91**, 71
Gene, was sind sie? Gulick. R. **91**, 77
Gen-Modell, seine Diskussion, Sommermeyer u. a. R. **90**, 110
Geologie. Rezente und fossile Sedimente. Erdgeschichte mit oder ohne Aktualitätslehre, Andrée. R. **91**, 200
Gerberei. Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der gegerbten und der mechanisch verformten Kollagenfasern, Highberger u. a. R. **90**, 364
— Diluviale Fellbehandlung und Bekleidungsfragen, Obermaier. R. **91**, 203
Gerbstoff. Die entwicklungshemmende und keimtötende Wirkung gerbstoffhaltiger Drogen, Kliewe u. a. R. **90**, 238
Gerbstoffällende Wirkung partiell abgebauter Leim- und Gelatinelösungen, Tóth. R. **90**, 364
Gerbung. Chemie der Mineralgerbung, Küntzel. O. **91**, 152
— Einige Ausblicke auf die Chemie der Chromgerbung, Holland. R. **91**, 323
— Formaldehyd-Gerbung, Bowes u. a. R. **90**, 118
— Nachweis von Glutingerbung, Pfanner. R. **90**, 118
Getreide, Mehl und Brot, Forschungsergebnisse 1938, Haevecker. B. **90**, 249
Getreidekorn, Wassereindringung bei müllerisch-technischen Netzungsverfahren, Fritsch. R. **91**, 92
Gewebe. Elektrodialyse der Cl′, Oster u. a. R. **91**, 83
— lebende, ihr Metabolismus, Holmes. B. **90**, 249
— lebendes, und Kalium, Druckrey u. a. R. **90**, 110; Brock u. a. R. **91**, 321
— lipoidreiche, ihre Mikroveraschung nach dem Verfahren von Schultz-Braun, Allara u. a. R. **90**, 125
— Redoxpotentiale der Gewebebrei-Aufschlämmungen und der Gewebepreßsäfte von Pflanzenteilen, Wartenberg. R. **90**, 362
Gewebeschnitte, Diffusion in ihnen. Anwendung auf die Harnstoffbildung in der Leber, Leuthardt. R. **91**, 81
Gift. Alkalikrankheit und Selenvergiftung, Moxon. R. **90**, 111
— Bedeutung spezifischer Mitosegifte für allgemeinere biologische Probleme, Ries. R. **90**, 112
Glas, Thiene. B. **90**, 377
— Bedeutung der Strahlungschemie und ihrer Verfahren für die Glaskunde, Freytag. R. **90**, 230
— Bestimmung von freiem Selen in selenrotem Glas, Shinkai u. a. R. **90**, 353

Glas. Bleiarsenat und Bleiphosphat in Opalgläsern, Rooksby. R. **90**, 117
— Das Brikettieren des Glasgemengsels, Schwalbe. R. **91**, 203
— Das Vielzellenglas und seine Eigenschaften, Goldis. R. **90**, 229
— ein neues, durch Schrumpfung abschreckungsfest gemachtes kieselsäurereiches, Hood u. a. R. **90**, 116
— Entglasungserscheinungen, Zschacke. R. **91**, 85
— Fortschritt durch Gemeinschaftsarbeit. Geschichte und Entwicklung des Sicherheitsglases, Weidlein. R. **90**, 116
— Haftvermögen von Al auf Glas, Long. R. **91**, 85
— Hochtemperaturviskositäten von Natronsilikat-Gläsern, Lillie. R. **91**, 323
— Röntgenuntersuchung von Borsäure-Kieselsäure-Gläsern, Biscoe u. a. R. **91**, 85
— sein Aggregationszustand, Liesegang. R. **91**, 85
— seine Konstitution, Eitel. R. **90**, 229
— Sicherheitsglas für Schutzbrillen, Sauerteig. R. **90**, 116
— und Ansatz von Fett, Mérigoux. R. **90**, 105
Gläser, Röntgenanalyse ihrer Struktur, Sebedew. R. **90**, 115
Glasfaser, Oellerich. B. **90**, 377
Glasfasern, ihre Festigkeit, Anderegg. R. **90**, 116
Glasgewebe, seine Verwendung bei Messungen der Permeabilität und Adsorption, Payne. R. **90**, 221
Glashüttenverordnung, neue, Kremer. R. **90**, 228
Glasindustrie, erwerbliche Erkrankungen, Otto. R. **90**, 114
Glaskügelchen, mikroskopische, ein vereinfachtes Verfahren zu ihrer Herstellung, Sollner. R. **90**, 107
Glasstruktur, seine Erschließung aus Fluoreszenzbeobachtungen, Tomaschek u. a. R. **90**, 118
Globuline. Euglobuline und Pseudoglobuline, Hooft. B. **91**, 96
Glühwurm, Potentialschwankungen an seinem Leuchtorgan, Hasama. R. **90**, 358
Glukose, Mechanismus ihrer Reabsorption in der Niere, Rowinski. R. **91**, 200
Goldkolloide, übermikroskopische Bestimmung ihrer Form und Größenverteilung, v. Borries und Kausche. O. **90**, 132
Goodyear, Charles, 1800—1860, Lunn. R. **91**, 87
Gras und anderes Blattmaterial, kommerzielle Bestimmung ihres Karotins und verwandter Pigmente, Seaber. R. **91**, 199
Gummi als Konstruktionselement, Steinborn. R. **90**, 231
— seine mechanischen Eigenschaften, Haushalter. R. **90**, 233
— und gummiähnliche Stoffe, ein neuer Oszillograph für Stoßproben, Yerzley u. a. R. **90**, 233
Gummiartikel mit Lacküberzügen, Hayden. R. **90**, 233
Gummiaufhängung, Krotz. R. **90**, 234
Gummiindustrie, Gebrauch von Geweben, Foley. R. **90**, 234
— Plastizitätsmessungen, Behre. R. **90**, 231
Gummis, synthetische, ihre Nomenklatur, Fisher. R. **90**, 233
Guttapercha und Balata bei der Isolierung von Unterseekabeln, Dean. R. **90**, 232
Hafer. Rolle der Salze, der H·-Konzentration und des Agars beim Ansprechen der Hafer-Koleoptile auf Auxine, Thiman u. a. R. **91**, 81
Hämoglobin. Dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen, Arrhenius. R. **91**, 319
Hancock, Thomas, Glidden. R. **91**, 87
Hände-Reinigungsmethoden in der Industrie unter besonderer Berücksichtigung von Verunreinigungen in Verbindung mit Maschinenölen, Prior. R. **90**, 225
Handschuhe, neue Technik ihrer Prüfung, Chadbourn u. a. R. **91**, 320
Harnstoff, sein Einfluß auf die Nierenfunktion, Gremels. R. **90**, 112
Harnstoffbildung in der Leber, Leuthardt. R. **91**, 81
Harnwege, ihre Phosphatkonkremente, Jensen u. a. R. **90**, 355
Harz. Die entscheidende Bedeutung der Kiefernlebendharzung bei der Eigenversorgung der deutschen Wirtschaft mit Harzen, Loycke. R. **90**, 122
— Die Industrie der Kumaron- und Indenharze, Chomard. R. **90**, 121
— Filmbildende Harnstoff-Formaldehyd-Mischungen. Struktur der wasserlöslichen Harze und Stabilität der Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd-Äthylenglykol, Hodgins u. a. R. **90**, 366
— Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis, Grießbach. R. **90**, 105, 244
— Kontinuität des Films bei Überzügen aus synthetischen Harzen. Einfluß von Zusammensetzung und Kettenlänge auf die Minimalgewichte der Überzüge bei Methakrylatpolymeren, Young. R. **90**, 367
— Methakrylatharze, Strain u. a. R. **90**, 243
— Mikroskopie in der Harzindustrie, Rochow. R. **91**, 204
— Phenolfreie öllösliche Kunstharze, Fonrobert. R. **90**, 122
— Säurehärtende Kunstharzlacke, Geth. R. **90**, 232
— Zusammensetzung polnischer Kiefernharze und die in ihnen während des Lagerns eintretenden Veränderungen, Dominik u. a. R. **90**, 121
Harze des Polyvinyl-Azetaltyps für Magnetwindungsdrähte, Patnode u. a. R. **90**, 367
— Phenolharze, Seebach. R. **90**, 243
— synthetische, ihre Elektro-Abscheidung, Gemant. R. **91**, 325
— synthetische, Maleinsäure enthaltende, ihre Analyse, Sadolin. R. **91**, 204
— thermoplastische, aus depolymerisiertem Kautschuk, Grange-Nayrand. R. **91**, 87
Harzlöslichkeit in handelsüblichen Spriten; ihre graphische Bestimmung nach dem Siedepunkt, der Dichte und dem Brechungsindex, Kurtz u. a. R. **91**, 90, 91
Haut, eine katalytische Lichtwirkung, Wels. R. **91**, 82
Hefe-Respiration, ihre Stimulierung durch Strahlung, Fardon u. a. R. **90**, 111
Helium, sein Durchtritt durch Pyrexglas, Baxter. R. **90**, 350
Heliumbestimmungen an Steinsalz und Sylvin, Koczy. R. **90**, 109
Hirnverletzte und Entwässerungsbehandlung, Jorns. R. **91**, 79
Histamin und Verbrennung, Wense. R. **91**, 321

Histologische Methode, neue: Nachweis von Oxalsäure-Idioblasten mittels Reduktion von Silbernitrat, Rypáček. R. **90**, 242
— Versilberung, Liesegang. R. **91**, 92
Hochmolekulare. Stabilitätsverhältnisse in Organosolen einiger Hochmolekularer, Erbring. O. **90**, 257
Hochpolymere Gebilde, ihre Verwendung für Kunststoffe, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw. Steimmig. P. B. **90**, 379
Holz. Alkalischer Aufschluß von Buchenholz, Jayme u. a. R. **91**, 88
— Einfluß von Netzmitteln auf seine Behandlung mit wässerigen Lösungen, Stamm u. a. R. **91**, 88
— Mit Kunstharz behandeltes Sperrholz, Stamm. R. **90**, 366
— Teerölträänkung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben, Broese van Groenou. R. **91**, 207
— und Zellulosefasern, Mahlgrad und chemische Umsetzung, Heß u. a. R. **91**, 88
Holzschutz im Braunkohlenbergbau, Krüger. R. **90**, 124
Honig, viskosimetrische Bestimmung seiner Feuchtigkeit, Oppen u. a. R. **90**, 238
Hornhaut, Permeabilität ihrer einzelnen Zellschichten, Iwai. R. **91**, 77
Humus-Ton-Komplexe, Saeki. R. **91**, 75
Hydrierung der gebänderten Bestandteile von Kohle. Detritus und Anthraxylon, Fisher u. a. R. **90**, 349
— katalytische, von Olefinen, Schiffter u. a. R. **90**, 349
Hydrierungsversuche an kanadischer Kohle, Warren u. a. R. **90**, 349
Hydrierverfahren. Entwicklung und heutiger Stand des I. G.-Hydrierverfahrens, Boesler. R. **91**, 86
Hydroxyde, Konstitution ihrer kolloiden Systeme, Weiser u. a. R. **91**, 198
Hypophysenhinterlappen, Elektrophorese von Präparaten, du Vigneaud. R. **91**, 81

Immunität, spezifische, Jordan. R. **90**, 227
Impftumoren, tiefgekühlte, ihr Überleben, Höfer u. a. R. **91**, 80
Industrie. Grundsätzliches über Hände-Reinigungsmethoden, Prior. R. **90**, 225
Insektenvertilgungsmittel, Martin u. a. R. **90**, 238
Insulin, seine kutane Absorption, Major u. a. R. **91**, 200
Interstellare Linien, Stand ihrer Kenntnis, ten Bruggencate. R. **90**, 354
— Materie, Lambrecht. R. **90**, 224
— — ihre Wirkung auf klimatische Änderungen, Hoyle u. a. R. **91**, 319
Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, radioaktive Verfahren zu ihrer Bestimmung, Imre. O. **91**, 32
Ionen-Aufnahme, aktive, in Zellen und Organismen, Krogh. R. **91**, 78
Isolatorschichten, dünne, und Elektronendurchtritt, Klarmann u. a. R. **90**, 221
Isoliermaterial, das mit Mineralölen behandelt worden ist, seine dielektrische Festigkeit. Einfluß chemischer Faktoren, Clark. R. **90**, 123
Isolieröle. Flüssige Dielektrika, Piper u. a. R. **90**, 122
Isolierpapiere, ihre physikalischen Eigenschaften vom Standpunkt des Elektrotechnikers, Vogel. R. **90**, 120
Isolierstoffe, ihr Einfluß auf Zellulose, Weber. R. **90**, 366

Joachimsthal, Die sudetendeutsche Bergstadt, Schneiderhöhn. R. **91**, 75

Kabel. Guttapercha und Balata bei der Isolierung von Unterseekabeln, Dean. R. **90**, 232
Kabelindustrie und synthetische elastische Polymere, Schatzel u. a. R. **90**, 367
Kalifeldspat, seine Verwitterung, Correns u. a. R. **90**, 106
Kalium-Effekt, einige chemische Ausblicke, Osterhout. R. **91**, 321
Kalium, seine Bedeutung für lebende Gewebe, Druckrey u. a. R. **90**, 110. Brock u. a. R. **91**, 321
Kalkscheidung und CO_2-Saturation, kolloidchemische Vorgänge, Janacek. O. **90**, 215
Kalkspat und Aragonit, Nachweis ihres Gehaltes an Porphyrin und anderen organischen Substanzen, Haberlandt. R. **91**, 75
Kalziumkarbonat, seine Löslichkeit, Hubard. R. **91**, 71
— Kinetik seines thermischen Zerfalls (Kinetik des Kalkbrennens), Kappel und Hüttig. O. **91**, 117 R. **91**, 70
Kalziumsulfat-Massen, Broughton. R. **90**, 363
Kaolin-, Quarz- und Bodenpulver, polydisperse, ihre Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit in Elektrolytlösungen, Kandilarow. O. **90**, 320; **91**, 56
Kapillaranalytische Studien, Kocsis u. a. R. **91**, 74
Kapillarbilder, Runge'sche, und Lichtwirkung, Liesegang. R. **91**, 73
Kapillarität der Korngrenzen der Metalle, ihr Einfluß auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl, Benedicks. O. **91**, 217
Kapillarsysteme: Kapillarer Gegendruck, Kapillarweite und Durchtritt einer Phasengrenzfläche durch Einzelkapillaren und Kapillarsysteme (Theoretischer Teil), Manegold, Solf und Albrecht. O. **91**, 243
Karotin und verwandte Pigmente, ihre kommerzielle Bestimmung, besonders getrocknetes Gras und anderes Blattmaterial, Seaber. R. **91**, 199
Kartoffel. Vorgang der Wasseraufnahme durch Scheiben von Kartoffelknollengewebe, Reinders. R. **91**, 81
Käseblähung, Roeder. R. **90**, 238
Kaseinfarben, v. Artus. R. **90**, 121
Kaseinfaser, Whittier u. a. R. **90**, 235
Kaseinfasererzeugung, ihre wissenschaftliche und betriebstechnische Entwicklung, Braida. R. **90**, 235
Katadyn-Verfahren, sein Wesen, Luckow. R. **90**, 238
Katalysatoren bei der Kohleverflüssigung, Warren u. a. R. **90**, 220
Katalyse. Kolloides Rhenium und seine katalytischen Eigenschaften, Zenghelis und Stathi. O. **90**, 129

Katalytische Aktivität im Verhältnis zur Teilchengröße, Thiele. R. **90**, 220
— Wirksamkeit und Kristallorientierung von Metallfilmen, Beeck. R. **91**, 319
Katalytischer Einfluß von Metallen auf Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Thomas u. a. R. **90**, 367
Kataphoreseapparat, einfacher, Coolidge. R. **90**, 222
Kautex, eine Kork-Kautschuk-Mischung, Forbes. R. **90**, 233
Kautschuk. Analyse der organischen Beschleuniger, Robinson. R. **90**, 232
— Beständigkeit des Chlorkautschuks und seiner Fraktionen, Hoekstra. R. **90**, 230
— Buna, der deutsche Austauschwerkstoff für Kautschuk, Springer. R. **90**, 232
— Charles Goodyear, 1800—1860, Lunn. R. **91**, 87
— Chemische Reaktionen während der Vulkanisation, Hauser u. a. R. **91**, 87
— chlorierter, seine Stabilisierung, Becker. R. **90**, 232
— Chlorkautschuk, Schweitzer. R. **90**, 231
— depolimerisierter, für thermoplastische Harze, Grange-Neyrand. R. **91**, 87
— Eigenschaften und Verwendung von Chlorkautschuk, Baxter u. a. R. **90**, 118
— Eine neue Untersuchungsmethode zur Bewertung von Füllstoffen für die Gummiindustrie, Behre u. a. R. **90**, 231
— Einfluß der Weichmachungsmittel auf die Eigenschaften von Gummiarten aus Natriumdivinylkautschuk, Talmund u. a. R. **90**, 119
— Einwirkung von Pyridin auf Chlorkautschuk, Lichtenberger. R. **91**, 87
— Ersatz von Pudertalk durch eine isolierende Lösung, Jessimontowski u. a. R. **90**, 119
— für plastische Massen, Barron. R. **90**, 232
— Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung seiner Hochelastizität, Houwink. R. **90**, 231
— Mechanismus der Polymerisation des Chloroprens, Bolland u. a. R. **90**, 119
— Mechanismus seiner Oxydation und deren Beziehung zu den Prüfungsmethoden für die künstliche Alterung, Morgan u. a. R. **90**, 231
— Molekulargewicht von Sol und Gel im rohen Heveakautschuk, Kemp u. a. R. **91**, 88
— Nebenwirkungen beim Mischen und Kneten, Esch. R. **90**, 232
— Neopren-Gemische, Starkweather. R. **90**, 233
— Piperylen und seine kautschukähnlichen Polymeren. R. **90**, 245
— Plastifikation von Neoprene Typ G, Starkweather. R. **90**, 364
— Prüfmethoden für Latex, Latexartikel und künstliche Kautschukdispersionen, Fowler. R. **91**, 87
— seine Stellung in der modernen Zivilisation, Litchfield. R. **91**, 87
— sein Zustand in Lösungen, Margaritow. R. **90**, 119
— seine Plastifizierung, Anonym. R. **90**, 233
— Spezial-Prüfapparaturen in den Du Pont Kautschuk-Laboratorien. R. **90**, 234
— Synthetische elastische Polymere in der Kabelindustrie, Schatzel u. a. R. **90**, 367
— Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie, Roelig. R. **91**, 87
Kautschuk. Thiokole, Proske. R. **90**, 232
— Thiokol-Latex, Källner. R. **90**, 119
— Thomas Hancock, Glidden. R. **91**, 87
— und Latex, gereinigte, Noble. R. **90**, 232
— und verwandte Stoffe, Boström u. a. B. **90**, 376
— unvulkanisierter, unter Wirkung des Lichtes, Blake u. a. R. **91**, 87
— Vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung der Veränderlichkeit von normalem und konzentriertem Latex, Gerke. R. **91**, 203
— vulkanisierter, sein „Frosten", Tuley. R. **90**, 364
Kautschukähnliche quellbeständige neue Werkstoffe: Thioplaste, Spielberger. R. **90**, 232
Kautschukartikel, Gebrauch einer Röntgenapparatur für ihre Untersuchung, Anonym. R. **90**, 233
Kautschukderivat, zyklisches, Pliolit, Thies. R. **90**, 233
Kautschukdispersionen, wässerige, Fowler. R. **90**, 233
Kautschukindustrie, 1839—1939, Gibbons. R. **91**, 87
— moderne Antiseptika, Engel. R. **91**, 87
Kautschuke, synthetische, Nomenklatur, Fisher. R. **90**, 364
Kautschuklösungen unter Einwirkung stiller elektrischer Entladungen, Hock und Leber. O. **90**, 65
Kautschukmoleküle, ihre Veränderung und ihre Eigenschaften, Rideal. R. **90**, 232
Keramik. Ausblühungen an keramischen Erzeugnissen, Simon. R. **90**, 229
— Filtration und Vierjahresplan in der keramischen Industrie, Rudolph. R. **90**, 124
Keratine, ihre Spezifität, Pillemer u. a. R. **90**, 110
Kernfärbungen, vitale, bei Stenobothus, Fischer. R. **91**, 325
Kernmembran, polarisationsoptisch untersucht, Monné. R. **90**, 357
Keten, seine Herstellung und Verwendung, Morey. R. **90**, 349
Kettenlänge. Gewisse Eigenschaften langkettiger Substanzen als Funktionen der Kettenlänge, Huggins. R. **91**, 93
Kettenmoleküle, anomale osmotische Effekte, Klages u. a. R. **90**, 350
Kieselgesteine, sedimentäre, Hornsteine und das Feuerproblem, Kühnel. R. **90**, 240
Kieselmembran der Diatomeen, ihr Feinbau, Rogall. R. **91**, 80
Kieselsäure-Gallerten, Batchelor. R. **91**, 71
Kieserzlagerstätte Oeblarn (Steiermark), erzmikroskopische und geochemische Untersuchungen zu ihrer Bildungsweise, Hagemann. R. **90**, 109
Kitte aus Neoprene, Strakweather u. a. R. **90**, 365
— und Klebstoffe, Taschenbuch, Micksch. B. **91** 328
Klebergehalt und Kleberbeschaffenheit im einzelnen Weizenkorn und bei den Weizenrassen, Berliner. R. **90**, 124
Klebstoffe und Kitte, Taschenbuch, Micksch. B. **91**, 328
Klima-Änderungen, bewirkt durch interstellare Materie, Hoyle u. a. R. **91**, 319
Koagulationstheorie Smoluchowski's, ihre Anwendung auf das Problem der interkorpuskularen Anziehung, Thygesen. R. **91**, 72
Kochen und Ernährung, ihre naturwissenschaftlichen Grundlagen, Ziegelmayer. B. **91**, 328

Kohle. Aufbereitung tonhaltiger Braunkohle auf elektrostatischem Wege, v. Szantho. R. **90**, 369
— Entflammungsversuche mit Braunkohlenstaub-Wolken, Mayer. R. **91**, 203
— Hydrierung der Pittsburgher Saumkohle („seam coal") bis zur flüssigen Phase, Hirst u. a. R. **90**, 223
— Hydrierung ihrer gebänderten Bestandteile. Fusain, Detritus und Anthraxylon, Fisher u. a. R. **90**, 234, 349
— Imprägnieren von Braunkohlenbriketts nach dem Albert-Emulsionsverfahren auf der Grube Leopold bei Holzweißig, Klebart. R. **90**, 369
— kanadische, ihre Hydrierung, Warren u. a. R. **90**, 349
— Physikalische Konstanten von Steinkohlenbitumen, insbesondere im Zusammenhang mit dem Inkohlungsgrad und der Entstehungsart der Steinkohle, Kreulen. R. **91**, 90
Kohleelektroden poröse, Heise. R. **90**, 107
Kohlehydrate: Die Reaktion der Zellulosen mit Alkalien, Lieser u. a. R. **90**, 236
— und Fluoreszein, ihre gleichzeitige Bewegung in entgegengesetzter Richtung im Phloem, Palmquist. R. **91**, 82
Kohlen, bituminöse, Messung ihrer plastischen Eigenschaften, Brewer u. a. R. **90**, 108
— natürliche, ihre Untersuchung mit Röntgenstrahlen, Schoon. R. **90**, 224
Kohlendioxyd, seine Bestimmung. Eine rasche turbidimetrische Methode, Roller u. a. R. **90**, 108
Kohlenhydrat-Stoffwechsel, intermediärer, und Bluteiweiß, ihre Veränderungen bei Überdruckatmung, Ishikawa. R. **91**, 202
Kohlenmonoxyd, seine Hochtemperatur-Oxydation, katalysiert durch eine Quarzoberfläche, Kondo u. a. R. **91**, 198
Kohlenoxyd in unterirdischen Atmosphären. Die Rolle von Bakterien bei seiner Entfernung, Jones u. a. R. **90**, 226
Kohleverflüssigung, Mehrfachtests für Katalysatoren, Warren u. a. R. **90**, 220
Kollagen, sein isoelektrischer Punkt, Highberger. R. **90**, 350
— und verwandte Substanzen, Cherbuliez u. a. R. **90**, 119
Kollagenfasern, gegerbte und mechanisch verformte, Ähnlichkeit ihrer Röntgendiagramme, Highberger u. a. R. **90**, 364
Kollodium-Membranen mit graduierten Poren, Komagata. R. **91**, 325
Kolloidchemie, organische, Staudinger. B. **91**, 93
Kolorimetrie: Absolutkolorimetrie, Thiel. B. **91**, 326
Komplementbindung, ihre chemische Analyse, Haurowitz u. a. R. **90**, 111
Komplexe. Die komplexen Kupfer(I)thiosulfate, Spacu und Murgulescu. O. **91**, 294
Kondensation übersättigter Dämpfe an Ionen, Scharrer. R. **90**, 363; **91**, 84
Koniferennadeln, vermutliche Beziehungen zwischen dem Vorhandensein von Kolloiden und ihrem osmotischen Druck, Roberts u. a. R. **90**, 107
Korngröße. Feinheit fester Stoffe und ihre technologische Bedeutung, Andreasen. R. **91**, 95
Koroseal, neue Entwicklungen, Schoenfeld u. a. R. **90**, 243
Körperfarben, Wagner. B. **90**, 250
Körperflüssigkeiten, normale und pathologische, elektrophoretisch untersucht, Hesselvik. R. **91**, 79
Korrosion. Die Hemmung der Säurekorrosion durch organische Stoffe, Machu. R. **90**, 228
— durch Gase in der chemischen Technik und ihre Verhütung, Dechema-Monogr. B. **90**, 377
Krack-Rückstände, ihre chemischen Reaktionen, Tropsch u. a. R. **90**, 367
Krebs. Angenommene Beziehungen zwischen dem Teeren der Straßen und der Zunahme des primären Lungenkrebses, King u. a. R. **90**, 363
— der menschlichen Lunge und Tierversuche, Campbell. R. **90**, 113
— Experimental para el studio y tratamiento del cancer, Roffo. B. **90**, 379
Krebserzeugende Stoffe in der Atmosphäre, Campbell. R. **90**, 113
Krebstheorie, heuristische Bemerkungen, Jordan. R. **90**, 226
Kriegswichtige Mineralien, van Antwerpen. R. **90**, 123
Kristalle. Anordnung der Mikrokristalle von Bromsilber, elektrogefällt auf einer Silberplatten-Anode, Shimadzu. R. **90**, 350
— Das Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen, Kolarow. O. **90**, 28
— Die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Kristallart, Fricke u. a. R. **90**, 350
— Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quarz- und Cristobalit-Kriställchen in Chalzedon, Quarzin und Lussatit, Laves. R. **91**, 75
— Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung, Kolarow. O. **90**, 294
— geätzte, Ursache des Fleckenreichtums der Elektronenaufnahme, Menzer. R. **90**, 354
— Gitterzustand von Alkalihalogenidkristallen, Smekal. R. **90**, 354
— Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, Imre. O. **91**, 32
— Rhythmische Wandauskristallisation und Sedimentation von Fettfarbstoffen und Lipoiden aus ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Hadjioloff. R. **90**, 224
— Wirkung von Farbstoffen auf die Kristalltracht und die optischen Eigenschaften von Na, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ, Frondel. R. **91**, 319
Kristallisation durch Pulverisieren, Dekeyser u. a. R. **91**, 75
Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, unterkühlter Schmelzen, Masing. R. **90**, 104
Kristallisationskraft, ihre Messung und Erklärung, Correns u. a. R. **90**, 108
Kristallwachstum aus Lösungen, Berg. R. **90**, 104
Kristallwasser, seine Diffusion, Kraft. R. **91**, 319
Kunstfasern, vollsynthetische. R. **90**, 243
Kunstharze, härtende, ihre Anwendung bei dreidimensiodalen photoelastischen Studien. R. **90**,351
Kunstseide- und Zellwolle-Taschenbuch. B. **90**, 379

Kunststoffe als Lackrohstoffe, Jordan. R. **90**, 246
— aus Eiweiß, lassen sie sich elastisch machen? Eggert. R. **91**, 205
— Bildung ketteneinheitlicher Polyoxymethylendihydrate und ihre Unterscheidung auf Grund der Lösungsgeschwindigkeits-Konstanten, Löbering. R. **90**, 125
— Die Elektroabscheidung synthetischer Harze, Gemant. R. **91**, 325
— Einfluß der Temperatur auf ihre Festigkeit, Nitsche u. a. R. **90**, 245
— härtbare, neues Verfahren zur Bestimmung ihres Fließvermögens und ihrer Härtegeschwindigkeit, Schwittmann. R. **90**, 245
— ihr Gleichstromwiderstand, Klingelhöffer u. a. R. **90**, 246
— ihre plastischen Formänderungen, Blom. O. **90**, 201
— insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw. aus hochpolymeren Gebilden, Steimmig. P. B. **90**, 379
— Latexähnliche Emulsionen auf Basis der nicht vulkanisierbaren Polymeren. R. **90**, 370
— Lignin und gelatinöses Holz für die Herstellung plastischer Massen, Blin. R. **90**, 370
— Mechanismus der Polymerisation des Chloroprens, Bolland u. a. R. **90**, 242
— Meßverfahren zur Bestimmung ihrer Temperaturleitzahl und spezifischen Wärme, Gottwald. R. **90**, 246
— Methakrylatharze, Strain u. a. R. **90**, 243
— Neue Entwicklungen von Koroseal, Schoenfeld u. a. R. **90**, 243
— Neue Werkstoffe zur Herstellung von Schläuchen, Wiessner. R. **90**, 243
— Phenolharze, Seebach. R. **90**, 243
— Synthetische amerikanische Spinn- und Werkstoffe im Jahre 1938. R. **90**, 243
— thermoplastische, ihre Verarbeitung, Raalf. R. **90**, 246
Kunststoffprüfung, ihr Stand und ihre Aufgaben, Hausen. R. **90**, 244
Kupfer, sein Einfluß auf die Entwicklungserregung des Eies von Arbacia, Runnström. R. **90**, 113
Kupferlagerstätten von Nordrhodesia und Katanga, Schneiderhöhn. R. **91**, 75
Kupfernitrat-Lösungen, ihre Toxizität bei Polycelis nigra, White. R. **90**, 109
Kupfer(I)thiosulfate, komplexe, Spacu und Murgulescu. O. **91**, 294
Kurzwellen, ihre Wirkung auf Gewebezellen, Hasché. R. **90**, 354

Labgärproben, Fehler bei ihrer Ausführung und deren Beseitigung, Roeder. R. **90**, 238
Lack. Die Bewertung von Lösungsmitteln für Nitrozelluloselacke, Ware u. a. R. **91**, 91
— Kunststoffe als Lackrohstoffe, Beuerlein. R. **90**, 246
— Samenlack und die Faktoren, welche die Bleichfähigkeit beeinflussen, Murty u. a. R. **90**, 366
— - und Anstrichmittelindustrie, aktuelle Fragen, Hoffmann. R. **90**, 368
— Verpackung von Schellacklack, Bruins u. a. R. **91**, 91
Lackfarben. Trockneradsorption und Trocknungsverzögerung, Bryson. R. **91**, 90
Lacküberzüge für Gummiartikel, Hayden. R. **90**, 233
Landwirtschaft. Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum, Wiegner. B. **90**, 127
Latex, normaler und konzentrierter, vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung seiner Veränderlichkeit, Gerke. R. **91**, 203
— Verteilung der Flockengröße in seinem Koagulat, Mc Colm. R. **91**, 323
Latexähnliche Emulsionen auf Basis der nicht vulkanisierbaren Polymeren. R. **90**, 370
Lebensmittelchemiker, Laboratoriumsbuch, Beythien. B. **90**, 128
Leber, Verteilung der Lipase und Arginase zwischen Zellkern und Protoplasma, Behrens. R. **90**, 110
Leder, Einfluß der Gerbart auf seine Zusammensetzung, Festigkeitseigenschaften und seinen Abnutzungswiderstand in verschiedenen Schichten, Stather u. a. R. **91**, 87
— und Lederchemie im Vierjahresplan, Graßmann u. a. R. **90**, 230
Leim. Fluoridhaltiger Kaltleim und seine giftgesetzliche Behandlung, Tschirch. R. **90**, 120
— und Gelatinelösungen, partiell abgebaute, ihre gerbstoffällende Wirkung, Tóth. R. **90**, 364
Leukozyten, Einfluß von Phenolen auf ihre Sudanfärbung, de Bruyn. R. **91**, 93
Licht, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten, Danckwortt u. a. B. **91**, 94
— sichtbares und ultraviolettes, sein Einfluß auf periodische Reaktionen, Kofman. R. **91**, 71
Lichtwirkung, katalytische, in der Haut, Wels. R. **91**, 82
Liesegang'sche Ringe metallischen Silbers, Liesegang. R. **91**, 86
Lignin, sein Ursprung in der Zellwand, Griffioen. R. **90**, 227
— und Humin, Müller. R. **90**, 120
Lipoide und Blutgerinnung, Jühling. O. **91**, 47
Löslichkeit schwach löslicher Elektrolyte in einer empirischen Beziehung zu der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, Ricci und Davis. O. **91**, 196
Lösung. Zwang der Annahme einer chemischen Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, Scarpa. R. **90**, 351
Lösungen, übersättigte, von metallischem Silber, Liesegang. R. **91**, 86
— wässerige, ihre Eigenschaften mit Bezug auf Benetzung und Ausbreitung, Cupples. R. **91**, 70
Löten von Leichtmetallen, Schulze. R. **91**, 85
Luftfeuchtigkeit, ihre Bestimmung mit Hilfe von Transparentfolien, Loeser. R. **90**, 223
Luftkonditionierung, Downs. R. **90**, 240
Lumineszenz fester Stoffe, Riehl. R. **90**, 224
Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Danckwortt u. a. B. **91**, 94
Lunge. Krebs der menschlichen Lunge und Tierversuche, Campbell. R. **90**, 113
— Kristalline Kieselsäuremineralien in silikotischen Lungen, untersucht mit der Röntgenmethode, Jephcott u. a. R. **90**, 114
— Pathologie der Staublungen, di Biasi. R. **90**, 111
Lungengewebe unter Einwirkung von Permutit, Policard. R. **90**, 363
Lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nichtionisierte Substanzen: Einfluß verschiedener Kationen. — Einfluß organischer und anorganischer Säuren auf die Quellung der Stärke, Katz u. a. R. **90**, 351

Lyotropische Serien: Adsorption von Salz an Gelatine, Docking u. a. R. **90**, 120

Magenschleim, Mahlo. R. **90**, 249
Magnetwindungsdrähte aus Harzen des Polyvinylazetaltyps, Patnode u. a. R. **90**, 367
Makromolekulare Stoffe, Fortschritte ihrer Chemie, Physik und Technik, Röhrs, Staudinger und Vieweg. B. **90**, 370
Manganvergiftungen, berufliche, ihr Vorkommen, Voß. R. **90**, 228
Materie im interstellaren Raum, Strömgren. R. **90**, 225
Maul- und Klauenseuche als Beispiel für das Virusproblem, Janssen. R. **91**, 322
Medizin, physiko-chemische, nach Heinrich Schade, Häbler. B. **90**, 127
Mehl, Brot, Getreide, Forschungsergebnisse 1938, Haevecker. B. **90**, 249
— Charakteristik der Kolloide des wässerigen Mehlauszugs, Markewitsch. R. **90**, 123
— des Roggens, Schulerud. B. **90**, 249
— eine schaumgebende Substanz aus Sojamehl, Watts u. a. R. **91**, 92
— Einfluß der Milchsäure auf die Verkleisterung von Roggenmehl, Schmidt u. a. R. **91**, 91
— Einfluß des Knetens auf Teig- und Brotbeschaffenheit, Pelshenke u. a. R. **91**, 91
— Kann man Roggen- neben Weizenmehl quantitativ bestimmen? Rotsch u. a. R. **91**, 91
— Vergleich zwischen der Empfindlichkeitsgrenze der mechanischen Teigprüfung und der Backprobe, Staudt. R. **91**, 204
Membranen aus Kollodium mit graduierten Poren, Komagatu. R. **91**, 325
— ihre Durchlässigkeit für Kalziumsalze, Rao. R. **90**, 362
— lebende, ihre Permeabilität, Macovski. R. **91**, 80
— Porenweite, Struktur und Eigenschaften von Chinhydron-Kollodiummembranen, Knöll. R. **90**, 124
Messing, durch Schleifen erzeugte Metallorientierung an seiner Oberfläche, Menzer. R. **91**, 85
Metachromasie, Bank u. a. R. **90**, 242
Metallbäume in Gelen, ihr Wachstum: Morphologie des Bleibaums, King u. a. R. **91**, 199
Metalle, dünne Oxydfilme, Vernon. R. **91**, 203
— Durchlässigkeit ihrer Atomgitter für Wasserstoff, Widemann. R. **90**, 114
— Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Schwarz. B. **90**, 376
— ihr katalytischer Einfluß auf Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Thomas u. a. R. **90**, 367
— ihre Diffusion in Aluminium, Beerwald. R. **91**, 85
— ihre elektrokinetische Dispersion, Einecke. O. **90**, 196
— Kapillarität ihrer Korngrenzen, Einfluß der Kapillarität auf das Kornwachstum und ihre Bedeutung für den Stahl, Benedicks. O. **91**, 217
— Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz, Evans. B. **90**, 126
— schwach verformte, ihre Rekristallisation, Masing. R. **91**, 322
— unter Einwirkung von Wasserstoff, Baukloh. R. **90**, 228
Metallfilme, ihre katalytische Wirksamkeit und Kristallorientierung, Beeck. R. **91**, 319
Metallische Werkstoffe, ihre Beständigkeit gegenüber Chlorwasserstoff, Dechema-Monogr. B. **90**, 377
Metallorientierung an der Oberfläche von Messing, erzeugt durch Schleifen, Menzer. R. **91**, 85
Methakrylatharze, Strain u. a. R. **90**, 243
Methämoglobin-Bildung, Jung u. a. R. **91**, 201
Mikromethode zur Bestimmung der Basen durch Elektrodialyse, Adair u. a. R. **91**, 83
Mikroskop. Das elektrostatische Elektronen-Übermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie, Mahl. O. **91**, 105
Mikroskopie in der Harzindustrie, Rochow. R. **91**, 204
Mikroskopische Präparate der Oberflächen verschiedener Objekte, ihre Herstellung mit Hilfe der Adhäsionsmethode, Wolf. R. **90**, 241
Mikrotomschnitt-Veraschung, Liesegang. R. **91**, 92
Milchsäure, ihre Verwendung, Smith u. a. R. **90**, 237
Milchzucker, seine Gewinnung aus Molken. R. **90**, 237
Mimosa pudica L., Natur ihrer Erregersubstanz, Hesse. R. **91**, 83
Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen, Nomogramme dazu, Mehmel. B. **90**, 378
Mitochondrien und Gogli-Apparat, ihre Farbenveränderung im Dunkelfeld, Monné. R. **90**, 357
Mitose, Verhalten der Chromonematen, Kuwada. R. **91**, 82
Mitosegifte, spezifische, ihre Bedeutung für allgemeinere biologische Probleme, Ries. R. **90**, 112
Molekularbewegung, Brown'sche, Kappler. R. **90**, 222
Molekulargewichte und Ionengewichte gelöster Stoffe, ihre Bestimmung nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion, Jander u. a. R. **91**, 205
Mollusken als Organisationstypus, Jordan. R. **90**, 356
Müllerei. Wassereindringung in das Getreidekorn bei müllerisch-technischen Netzungsverfahren, Fritsch. R. **91**, 92
Muskel. Aufnahme von Traubenzucker durch den Muskel und die sog. physiologische Permeabilität, Jakob u. a. R. **91**, 76
Muskeln, glatte, und Kautschuk, ihre visko-elastischen Eigenschaften, kontrolliert am Stoffwechsel des Helixfußes, Maas. R. **90**, 355
Muskelzellen, glatte, ihr Protoplasma als viskoelastisches System, Jordan. R. **90**, 355
Mutabilität und physiologischer Zustand der Zellen, Knapp. R. **91**, 79
Myogen, kristallisiertes, sein Molekulargewicht, Gralén. R. **91**, 76
Myosin, seine Denaturierung, Edsall u. a. R. **90**, 222

Nährmittel. Biologie und Technologie pflanzlicher Diätnährmittel, Winckel. R. **90**, 238
Naszierender Zustand, Mee. R. **90**, 105
Natrium, Farbe und Natur seiner Lösungen in flüssigem Ammoniak, Krüger. R. **90**, 221
Natriumrhodanid, seine Wirkung auf die Entwicklung von Froschembryonen, Ranzi u. a. R. **90**, 112

Naturseide, elektrokinetische Untersuchungen: Das ζ-Potential der mit Wasser gekochten Seide gegenüber Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser, Takada und Kanamaru. O. **90**, 178
Nebelkerne in der Luft, Verfahren zu ihrer chemischen Analyse, Quitmann u. a. R. **91**, 322
Neopren-Gemische, Starkweather. R. **90**, 233
Neoprene. Einfluß von Pigmentzusätzen auf Neoprene-Mischungen vom Typ G, Catton u. a. R. **90**, 365
— ihr Haften an Metall, Yerzley. R. **90**, 365
— -Mischungen, vulkanisierte, unter Einfluß von Modifikationsagenzien, Torrence u. a. R. **90**, 364
— -Kitte, Starkweather u. a. R. **90**, 365
— Typ G, ihre Plastifikation, Starkweather u. a. R. **90**, 364
Nephrotiker und Gesunde, osmotischer Druck der Proteinfraktionen, Bourdillon. R. **91**, 78
Nerv, peripherer, die Frommann'schen Linien, Liesegang. R. **91**, 93
Nerven. Silberreaktion der Ranvier-Kreuze der peripheren markhaltigen Nerven unter Berücksichtigung der Vitamin-C-Reaktion, Correns. R. **90**, 242
Netzhaut-Ablösung, ihre Entstehung und Behandlung, Weve. R. **91**, 77
Nickel und Silizium, ihre gleichzeitige Diffusion in Kupfer, Mehl u. a. R. **91**, 85
Niere. Einfluß von Harnstoff auf die Nierenfunktion, Gremels. R. **90**, 112
— Mechanismus der Reabsorption der Glukose in der Niere. R. **91**, 200
— Veränderungen der Eiweißkörper und des kolloidosmotischen Druckes des zu- und abströmenden Blutes der Niere, Shida. R. **90**, 111
— Wirkung reiner Adrenalin- uud Nebennierenextrakte per os und am isolierten Organ, Sanders. R. **91**, 201
Nierenschwelle und ihre Beeinflussung durch C-Vitamin, Stöger. R. **91**, 321
Nitrozellulose, Erniedrigung ihrer Viskosität, Kanamaru, Takada und Wada. O. **90**, 183
Nitrozelluloselacke, Bewertung von Lösungsmitteln, Ware u. a. R. **91**, 91

Oberfläche. Erhöhungen in einer Flüssigkeitsoberfläche, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, Hershey. R. **91**, 319
— Kennzeichen ihrer Benetzbarkeit, Voet u. a. R. **90**, 349
Oberflächenaktive und Benetzungsmittel, Wendling. R. **91**, 319
Oberflächenarbeit und Verdampfungswärme. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten, Dunken, Klapproth und Wolf. O. **91**, 232
Oberflächenleitfähigkeit, Kanamaru u. a. R. **91**, 319
Ohr. Das Bogengangsystem des inneren Ohres als Wahrnehmungsorgan für Drehungen, Steinhausen. R. **90**, 226
Öl. Antioxydantien für Rizinusöl, Inman. R. **90**, 367
— Die Bestimmung von gelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen, Hall u. a. R. **90**, 122
— Die Bestimmung von ungelöstem Schlamm in gebrauchten Ölen, Levin u. a. R. **90**, 122
— Die dielektrische Festigkeit von Isoliermaterial, das mit Mineralölen behandelt worden ist. Einfluß chemischer Faktoren, Clark. R. **90**, 123
— Die Temperaturempfindlichkeit von Schmieröl, Kreulen. R. **90**, 121
Öl. Die Wertminderung von Mineralöl. Ein verbesserter Grignard-Apparat, Assaf u. a. R. **90**, 122
— Eigenschaften der auf natürlichem Wege aus dem Rohöl abgesonderten wachsartigen Rückstände (Erdölwachse), Casimir u. a. R. **90**, 237
— Einfluß von Aluminiumlegierungen auf die Beständigkeit von Bohrölemulsionen, Beuerlein. R. **90**, 121
— Eisessig in der Erdölraffination, Bhatnagar. R. **90**, 122
— -Emulsionen in der Anstrichtechnik, Wagner. R. **90**, 230
— Fabrikationsschwierigkeiten bei Türkischrotölen höheren Sulfonierungsgrades, Schulze. R. **90**, 121
— Filtergeschwindigkeit von Ton- und Ölschlämmen, Bible u. a. R. **90**, 241
— Isolieröle. B. **91**, 96
— Messung der Oxydation von Schmierölen, Damerell. R. **90**, 122
— Raffination von Tallöl, Heller. R. **90**, 121
— Synthetische organische Chemikalien aus Erdöl. Eine amerikanische Entwicklung, Brooks. R. **90**, 123
— Synthetische Schmieröle, Koch. R. **91**, 91
— Teerölträukung von Buchenholz und die Faktoren, welche darauf Einfluß haben, Broese van Groenou. B. **91**, 207
— Untersuchung der Wertminderung von Isolieröl, Balsbaugh u. a. R. **90**, 123
— Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften von Isolierölen beim Dauergebrauch, Piper u. a. R. **90**, 122
— Viskositätserhöhung in einem abgestandenen Mineralöl und neue Beobachtungen darüber, Marcelin. R. **90**, 121
— Zusammensetzung und Trocknungsgeschwindigkeit von Sojabohnenölen, Kraybill u. a. R. **90**, 122
Öle, zähe, ihre Messung, Zillmer. R. **91**, 320
Olefine, ihre katalytische Hydrierung, Schiffter u. a. R. **90**, 349
Oolithe, Gasblasen als ihre Kerne, Eckel. R. **90**, 108
Optik. Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte, Svensson. O. **90**, 141
Optische Aktivität und Begrenztheit der Lebensdauer, Kuhn. R. **90**, 356
— Artikel, ihre Herstellung durch Pressen plastischer Massen, Brown. R. **90**, 245
— Erscheinungen. Das rätselhafte Seefeuer „Siranui" in Japan, Miyanisi. R. **90**, 108
— Messungen des Chemikers und Mediziners, Löwe. B. **90**, 375
Organismen und Umwelt, Otto u. a. B. **91**, 94
Osmose, Einfluß von Temperaturdifferenzen, Ursprung. R. **90**, 359
Osmotische Effekte, anomale, an Kettenmolekülen, Klages u. a. R. **90**, 350
Osmotischer Druck, seine kinetische Bedeutung, Metcalf. O. **90**, 11
— — Vorstellungen über sein Zustandekommen, Thiel. O. **91**, 316
Oxalsäure-Idioblasten, ihr Nachweis mittels Reduktion von Silbernitrat, eine neue histologische Methode, Rypáček. R. **90**, 242
Oxydase. Substratspezifität und Hemmungscharakteristik von zwei Kupfer-Protein-„Oxydasen", Mc Carthy u. a. R. **91**, 81

Oxydation, katalytische, organischer Verbindungen in der Dampfphase. Herstellung von Toluylaldehyd und Phthalsäureanhydrid aus Xylol, Parks u. a. R. **90**, 349
Oxyde, aktive, und Reaktionen fester Stoffe: Kinetik des thermischen Zerfalls von Kalziumkarbonat (Kinetik des Kalkbrennens), Kappel und Hüttig. O. **91**, 117
Oxydfilme, dünne, auf Metallen, Vernon. R. **91**, 203
— dünne, ihre Übertragung von Metallen auf Zelluloid, Evans. R. **91**, 71
Oxydhydrate und Oxyde, amorphe und kristallisierte, Krause. R. **91**, 72

Papier. Die physikalischen Eigenschaften von Isolierpapieren vom Standpunkt des Elektrotechnikers, Vogel. R. **90**, 120
— Drucktechnische Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier, Albrecht. R. **90**, 236
— Nachträgliche Ermittlung der Lagenzahl an Hartpapieren. Ein Beitrag zur chemisch-analytischen Untersuchung von Verbundkörpern auf der Basis gehärteter Kunstharze, Paul. R. **90**, 236
— Qualitätsbeurteilung von Zeitungspapier mit Hilfe einer neuen laboratoriumsmäßigen Probedruckmethode, Carlsson. R. **91**, 88
— seine Zugfestigkeit senkrecht der Blattebene, Brecht u. a. R. **91**, 324
— Verwertung von Lignit (Xylit) in der Papierindustrie, Beyschlag. R. **91**, 324
Papierherstellung und -färberei, Fortschritte, Barcroft. R. **90**, 365
Paraffin-Kohlenwasserstoffe unter dem katalytischen Einfluß von Metallen, Thomas u. a. R. **90**, 367
Paramaecium, seine elektrodialytische „Waschung" Kinosita. R. **90**, 110
Pektine, ihr Aufbau in tedraedrischer Darstellung, Reinicke. R. **90**, 238
— im Zellstoff, Wurz u. a. R. **90**, 120
Pektinstoffe, Messung ihrer Sedimentation und Diffusion, Säverborn. O. **90**, 41
Pektinstudien, Olsen u. a. R. **90**, 368
Pepsin, seine Elektrophorese, Herriott u. a. R. **91**, 321
Periodische Fällungen, ihre Bildung innerhalb anderer Niederschläge, Sen. R. **91**, 73
— Niederschläge in Pflanzengeweben, Savelli u. a. R. **90**, 226
— Reaktionen, beeinflußt durch sichtbares und ultraviolettes Licht, Kofman. R. **91**, 71
Permeabilität organischer Flächenüberzüge für Feuchtigkeit. Verwendung von Glasgewebe bei Messungen der Permeabilität und Adsorption. R. **90**, 221
— Salzpermeabilität und Salzresistenz der Zellen von Suaeda maritima, Höfler u. a. R. **90**, 113
Permeabilitätseigenschaften von Hippuris vulgaris, Elo. R. **90**, 113
Permeabilitätsstudien an Charazeen: Aufnahme und Abgabe von Kationen, Collander. R. **90**, 359
Petroleumsprit, seine Lösefähigkeit. Harzlöslichkeit in handelsüblichen Spriten, ihre graphische Bestimmung nach dem Siedepunkt, der Dichte und dem Brechungsindex, Kurtz u. a. R. **91**, 90, 91
Pflanzen, phänotypisch abweichende, ihre Häufigkeiten in der F_1-Generation aus verschieden gequollenem und bestrahltem Pollen von Antirrhinum majus, Kaplan. R. **91**, 74
— Verhinderung der Kristallbildung bei ihrem Einbetten in Paraffin, Brough. R. **90**, 369
p_H-Erscheinungen in Beziehung zur Stomata-Öffnung, Small u. a. R. **90**, 109
Phenolharze, Seebach. R. **90**, 243
Phenoplaste, ihre Struktur, Koebner. R. **90**, 245
Phloem. Gleichzeitige Bewegung von Kohlehydraten und Fluoreszein in entgegengesetzter Richtung, Palmquist. R. **91**, 82
Phosphate: Hydroxylapatit, Rathje. R. **91**, 73
— Zitronensäurelöslichkeit von Naturphosphaten (Apatiten), Schleede u. a. R. **90**, 224
Photoaktivierung von Festkörpern und ihre Wirkung auf die Adsorption, Hedvall u. a. R. **90**, 106
Photochemische Sensibilisation, Bodenstein. R. **91**, 203
Photoelastizität, dreidimensionale, ihre Grundlagen, Hetény. R. **90**, 351
Photoelemente und ihre Anwendung, Lange. B. **90**, 376
Photographie. Adsorptionstheorie der Entwicklung, Lüppo-Cramer. R. **90**, 364
— Bildtonung durch Farbstoffkuppelung, Ballentine. R. **90**, 117
— Das „Verbrennen" von Bildern bei der Heißtrocknung, Weyde. R. **90**, 116
— Der Entwicklungsvorgang. Die Rolle der Oxydationsprodukte, Staude. R. **90**, 118, 364
— Die Schwärzung der Zinksulfidphosphore, Gordon u. a. R. **90**, 118
— Einfluß von Kupfersalzen, organischen Säuren und Salzen auf Chlorsilber-Emulsionen, Asai. R. **90**, 230
— Empfindlichkeitssteigerung der Negativschichten durch Quecksilberbehandlung, Schmiescheck. R. **90**, 230
— Fortschritte, Stenger u. a. B. **91**, 206
— Gerbung und Anfärbung, Lüppo-Cramer. R. **91**, 86
— Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe: Adsorption sensibilisierender Farbstoffe, Sheppard u. a. R. **90**, 117
— Reduktion des Bromsilbers durch Stannit, Lüppo-Cramer. R. **90**, 116
— Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon, James. R. **90**, 116, 363
— Reduktion von Silberionen durch Hydroxylamin, James. R. **90**, 364
— Rolle der Oxydationsprodukte bei der Entwicklung, Staude. R. **90**, 116
— Oxydationsprodukte der sulfidfreien Entwickler, Jodl. R. **90**, 118
— Schnelltrocknung von Fliegerfilmen, Schmiescheck. R. **90**, 116
— Sekundäre latente Schleier, Lüppo-Cramer. R. **90**, 117
— Selen-Tonungsverfahren, Asloglou. R. **90**, 117; **91**, 203
— Untersuchungen im Gebiet der optischen Sensibilisierung von Silberhaloiden, Bokinitt. R. **90**, 117

Photographische Emulsionen, empirische Beziehungen zwischen sensitometrischen und Größen-Frequenz-Eigentümlichkeiten, zwischen Empfindlichkeit nach Hunter und Driffield und durchschnittlicher Korngröße. Trivelli u. a. R. **90**, 116; **91**, 86
— Platte, Eigenschaften reversibler Farbstoffpolymerisate und deren Bedeutung für ihre Polymerisierung, Scheibe u. a. R. **90**, 364
— Platte, örtliche Empfindlichkeitsunterschiede in ihrer Schicht, Paulsen u. a. R. **90**, 117
— Schichten, ihr Auflösungsvermögen für Elektronenstrahlung, v. Ardenne. R. **91**, 86
Photographischer Film unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Berthoud u. a. R. **90**, 117
Photographisches Bild, latentes, seine Bildung bei tiefen Temperaturen, Berg. R. **90**, 117
Photosensibilisierung durch feste Stoffe: Titanoxyd, Rao. R. **90**, 351
Photowiderstände, Thirring und Fuchs. B. **90**, 376
Pigmente aus Molybdänorange, Linz. R. **90**, 116
— Die „Blättchenlagerung" von Aluminiumpigmenten, Mc Mahan u. a. R. **90**, 363
— ihre Dispersion im wässerigen Medium: Mechanismus und Abschätzung der dispergierenden Agentien, Daniel. R. **91**, 320
— Unterscheidung der gefällten (Kompositions-) und der mechanisch-gemischten (Misch-) Pigmente aus Titandioxyd und Bariumsulfat, Bancelin u. a. R. **90**, 242
Pigmentpasten, wässerige, ihre Entwässerung, Schierholtz. R. **90**, 229
Pigmentsuspensionen, Verteilung der Teilchengrößen, Martin. R. **91**, 199
Pilzerkrankungen, ihre Bekämpfung, Bückmann. R. **91**, 324
Piperylen und seine kautschukähnlichen Polymeren. R. **90**, 245
Plasma. Doppelbrechung des Amöbenplasmas, Schmidt. R. **90**, 358
Plasmaexplantaten von Phycomyces, Weide. R. **90**, 357
Plasmazustand und Wasserhaushalt bei Lamium maculatum, Schmidt. R. **90**, 358
Plastiden, ihre Silbernitrat-Reduktion, Ertl. R. **90**, 359
— von Spirogyra, ihre plasmolytische Untersuchung, Eibl. R. **90**, 358
Plastische Formänderungen bei Kunststoffen, Blom. O. **90**, 201
— Massen aus Kautschuk, Barron. R. **90**, 232
— — Die Entwicklung von Kondensationsprodukten mehrbasischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen. R. **90**, 245
— — ihre Herstellung aus Lignin und gelatinösem Holz, Blin. R. **90**, 370
— — in der Flugzeugkonstruktion, Plasmat. R. **90**, 245
— — Koroseal, Schoenfeld. R. **90**, 243
— — organische, ihre Klassifizierung und chemische Herkunft, Kline. R. **90**, 245
— — Struktur der Phenoplaste, Koebner. R. **90**, 245
— — Strukturbetrachtungen über ihre Verwendung im Flugzeugbau, Marschner. R. **90**, 245
— — zur Herstellung optischer Artikel, Brown. R. **90**, 245
Plastische Materialien aus landwirtschaftlichen Produkten, Brother. R. **90**, 126
— Stoffe. Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften industrieller Thermo-Plastika, Couzens u. a. R. **91**, 205
Plastischer Körper, idealer, seine Eigenschaften, Randolph. R. **90**, 125
Plastizität, Hanstock. R. **90**, 125
Plastizitätsmessungen in der Gummiindustrie. R. **90**, 231
Plastometer nach Gieseler und Davis im Vergleich mit dem Dilatometer nach Agde-Damm, Brewer u. a. R. **90**, 108
Platin-Mizelle, kolloide, ihre Zusammensetzung, Pennycuick. R. **90**, 350
Pneumoconiose-Mineralien. Wirkung von Permutit auf das Lungengewebe, Policard. R. **90**, 363
Pneumonien. Experimentelles zur Thomasschlackenstaub- und Manganpneumonie, Jötten u. a. R. **90**, 114
Polarisation und Farbänderung bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen, Weitz u. a. R. **91**, 70
Polymerisation. Kinetik der Kettenpolymerisation: Verzweigungsreaktionen, Schulz. R. **90**, 245
— von Vinylazetat, Cuthbertson u. a. R. **90**, 246
Polymerisationsreaktionen: Die Polymerisation von Styrol und Methylmethakrylat, Norish u. a. R. **90**, 247
Polymerisationsvorgang, Breitenbach. R. **90**, 243
Porphyrin und andere organische Substanzen, ihr Nachweis im Kalkspat und Aragonit, Haberlandt. R. **91**, 75
Praktikum, anorganisch-chemisches (mit Ausnahme der quantitativen Analyse), Lehrbuch, Jander. B. **91**, 327
Preßstoff-Buchsen, neuere Quell- und Imprägnierungsversuche, Beuerlein. R. **90**, 246
Prontosil, seine Wirkungsweise, Hammerschmidt R. **91**, 201
Proteine des Blutserums bei arterieller Blutdrucksteigerung, Castex u. a. R. **90**, 355
— der Augenlinse und des Glaskörpers, elektrophoretisch untersucht, Hesselvick. R. **91**, 79
— in Lösung, Zwischenwirkung, Pedersen. R. **91**, 76
— „intraglobulare Reaktionen" und die Zyklol-theorie, Gralén u. a. R. **91**, 72
— unter Röntgenstrahlen, Astburg. R. **91**, 200
— Wirkung verschiedener Strahlungen auf Oberflächenfilme von Proteinen, Dognon u. a. R. **91**, 320
Proteinfraktionen der normalen und nephrotischen Menschen, ihr osmotischer Druck, Bourdillon. R. **91**, 78
Proteinmoleküle, Svedberg. R. **91**, 77
— ihre Spaltung durch ultraviolettes Licht und α-Strahlen, Svedberg u. a. R. **91**, 78
Protistenforschung, neue Silbermethoden, v. Gelei. R. **90**, 241
Protoplasma. Die symmetrische Verteilung protoplasmatischer Teilchen in einem elektrischen Felde, Seifriz. R. **90**, 226
— pathologische Veränderungen, Seifriz. R. **90**, 226
— seine Fluoid-Eigenschaften, Lepeschkin. R. **90**, 357
— ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung seines molekularen Baues, Lepeschkin. R. **90**, 358

Protoplasmastruktur bei Spirogyra, Northen u. a. R. **91**, 321
Protoplasmatischer Anteil der Stimulierung und Anästhesie, Northen. R. **91**, 321
Protoplasten, nackte, von Pflanzen, ihr Ausdehnungsvermögen, Törnävä. R. **90**, 113
Prüfverfahren, zerstörungsfreie, Dechema Monographie. B. **90**, 377
Pudertalk, sein Ersatz durch eine isolierende Lösung, Jessimontowski u. a. R. **90**, 119
Putzmaterialien der Industrie, ihre Aufarbeitung, Heinrich. R. **90**, 240
Pyridin, seine Einwirkung auf Chlorkautschuk, Lichtenberger u. a. R. **91**, 87

Quarz und Silikate, ihre Löslichkeit, Lucas u. a. R. **90**, 110
Quarzwolle, ihre Verwendung in Filtertiegeln, Russell u. a. R. **90**, 108
Quellung und die lyotrope Reihe: Einfluß verschiedener Kationen. — Einfluß organischer und anorganischer Säuren auf die Quellung der Stärke, Katz u. a. R. **90**, 351

Radioaktive Einwirkungen in der sudetendeutschen Bergstadt St. Joachimsthal, Schneiderhöhn. R. **91**, 75
— Knollen von Devonshire, England, Perutz. R. **90**, 354
Raman-Effekt, 10 Jahre, Smekal. R. **91**, 71
Rauchgase, ihre Sichtwirkung und Grundsätzliches über den Leistungsgrad mechanischer und elektrischer Rauchgasreiniger, Gies. R. **91**, 322
Redoxmessung, Apparatur, Eggers u. a. R. **90**, 362
Redoxpotentiale der Gewebebreiaufschlämmungen und der Gewebepreßsäfte von Pflanzenteilen, Wartenberg. R. **90**, 362
— und r_H-Werte, Einführung, Kordatzki. R. **90**, 352
Redoxtitrationen, ihre Auswertung, Mohr. R. **90**, 362
Regentropfen, ihre elektrische Ladung, Scrase. R. **91**, 199
Regentropfenbildung in reinen Wasserwolken, Findeisen. R. **91**, 200
Reibung, innere, ihre Thermodynamik, Umstätter. O. **90**, 172
r_H-Messung, Einführung, Kordatzky. R. **90**, 352
Rhenium, kolloides, und seine katalytischen Eigenschaften, Zenghelis und Stathi. O. **90**, 129
Rhythmische Fällungen, Isemura. R. **90**, 106
— Wandauskristallisation und Sedimentation von Fettfarbstoffen und Lipoiden aus ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Hadjioloff. R. **90**, 224
Rhythmusforschung, biologische, Verhandlungen der zweiten Konferenz. B. **91**, 206
Roggenmehl, Schulerud. B. **90**, 249
— s. a. Mehl
Rohstoffe, strategische, van Antwerpen. R. **90**, 123
Röntgenapparatur, ihr Gebrauch für die Untersuchung von Kautschukartikeln. R. **90**, 233
Röntgenbestrahlung eines geschwulsterzeugenden, filtrierbaren Virus, Günther u. a. R. **91**, 83
Röntgenstrahlen, wie sie Zellen töten können, Rudisill u. a. R. **91**, 79
— zum Mineralbestimmen, Nomogramme dazu, Mehmel. B. **90**, 378
Röntgenstrahlung, ihre verändernde Wirkung auf Kolloide und die Beziehung zwischen Kolloidstabilität und Strahlenempfindlichkeit, Matuo. R. **90**, 105
Rost. Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes, Ackermann. O. **90**, 26
Rubidium und Zäsium, ihre Stellung in der Wirkungsreihe der Alkalikationen auf Biokolloide, Bungenberg de Jong, Teunissen-van Zijp und Teunissen. O. **91**, 311
Rührkolben, wirksamer, Morton. R. **90**, 239
Runge'sche Kapillarbilder und Lichtwirkung, Liesegang. R. **91**, 73
Ruß. Carbon Black Adsorption, Glaser. R. **91**, 70
— Einfluß seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften auf seinen elektrischen Widerstand, Roberts u. a. R. **91**, 87

Saccharose, ihr Sedimentationsgleichgewicht in der einfachsten, durch Luft angetriebenen Kreiselultrazentrifuge, McBain u. a. R. **90**, 106
Salben. Emulsionenstörer, Ruemele. R. **91**, 91
Salze, geschmolzene, ihre Elektrochemie, Droßbach. B. **91**, 326
Saponine, Ruyssen. R. **90**, 350
Sarkom-Kulturen in vitro, behandelt mit Benzpyren, Soresina. R. **91**, 201
Sauerstoff, seine Entfernung aus Gasen mittels aktiven Kupfers, Meyer. R. **91**, 74
— seine Sorption durch aktive Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen, Juza u. a. R. **90**, 353
Säuretrennung durch Chromatographie, Schwab u. a. R. **90**, 353
Schall. Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung, Hiedemann. R. **90**, 247
Schamotte. Mulitgebundenes, schamottereiches, feuerfestes Material, Rybnikow u. a. R. **90**, 115
Schaum. Ein wirksames Entschäumungsreagens, Racicot u. a. R. **90**, 240
— Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie, Ostwald und Mischke. O. **90**, 17, 77, 205
— s. a. Zerschäumung
Schäumen von Kesselwasser. Die Art, wie Wasser in den Dampf tritt, und Bedingungen, die die Schaumhöhe beeinflussen, Foulk u. a. R. **90**, 368
Schaumgebende Substanz aus Sojamehl, Watts u. a. R. **91**, 92
Schaumverhindernde Vorrichtungen, Schnurmann. R. **90**, 108
Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen, Janacek. S. R. **90**, 341
Schellack, gebleichter. Faktoren, die seine Lagerfähigkeit beeinflussen, Murty. R. **90**, 122
Schellacklack, seine Verpackung, Bruins u. a. R. **91**, 91
Schließzellen, ihre Silbernitratreduktion und Öffnungszustand der Stomata, Höfler. R. **90**, 359
Schmelzen, unterkühlte, ihre lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, Masing. R. **90**, 104
Schmiermittel, ihre Elektroabscheidung aus wässerigen Dispersionen, Williams. R. **90**, 223
Schmierung. Einfluß des Drucks auf die Zähigkeit mit Bezug auf die Schmierwirkung, Givens. R. **90**, 367
Schneebeobachtungen, flugmeteorologische, Findeisen. R. **91**, 320

Schrumpf-Kapseln. R. **90**, 365
Schwalbe-Gedenkschrift. B. **90**, 379
Schwefel, kolloider, Lahaye. R. **90**, 237
Schwefelsuspensionen, ihre Stabilität, vanLoon u. a. R. **90**, 350
Sedimente der Niederweser, Auftreten von Entgasungskuppen, Goemann. R. **90**, 225
— ihre Filtrationsfähigkeit und ihre Aufnahme von Flüssigkeiten, v. Buzágh und Erényi. O. **91**, 191
— rezente und fossile. Erdgeschichte mit oder ohne Aktualitätslehre, Andrée. R. **91**, 200
Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit polydisperser Kaolin-, Quarz- und Bodenpulver in Elektrolytlösungen, Kandilarow. O. **90**, 320; **91**, 56
See, eutroper, Theorie der Dynamik seiner Mangan- und Eisenschichtung, Einsele. R. **91**, 320
Sehen, seine Physiologie, v. Studnitz. B. **91**, 95
Seide. Aufnahme von Tannin durch Viskoseseide, Hishiyama u. a. R. **90**, 236
— mit Wasser gekocht, ihr ζ-Potential gegenüber Azeton—Wasser und Äthylalkohol—Wasser, Takada und Kanamaru. O. **90**, 178
Seife. Flüssige Dielektrika. Chemische, physikalische, elektrische Eigenschaften von Systemen, die Pb- oder Cu-Seifen in flüssigem Paraffin enthalten, Piper u. a. R. **90**, 122
— Messung ihrer Dialyse in wässeriger Lösung, Lamm. O. **91**, 275
— Refraktometrische Messung der freien Diffusion der Seifen in wässeriger Lösung, Lamm und Högberg. O. **91**, 10
— Saponinextraktion aus der Seifennuß, Sarin u. a. R. **90**, 366
— synthetische, aus Kohle, Schrauth. R. **90**, 122
— Synthetische Textilhilfsmittel: Sulfonate höherer Fettsäuren und deren Amide, Mehta u. a. R. **91**, 324
Seifen—Kresol—Wasser, Kolloidchemie dieser Systeme: Viskosität von Stearatlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol, Angelescu und Szász. O. **90**, 302
Seifensieder, Handbuch, Matagrin. B. **90**, 251
Selen, freies, in selenrotem Glas, seine Bestimmung, Shinkai u. a. R. **90**, 353
Selentonung, Asloglou. R. **90**, 117; **91**, 203
Selenvergiftung und Alkalikrankheit, Moxon. R. **90**, 111
Serum. Die Wirkung intravenöser hypertonischer Kochsalzlösung auf die Albumine und Globuline des Serums und auf die Blut- und Serumviskosität bei Gesunden und Herzkranken, Russo. R. **90**, 227
— Eine Mikromethode zur Bestimmung der Basen durch Elektrodialyse, Adair u. a. R. **91**, 83
— Eiweißgehalt des Pferdeserums und seine Hauptbestandteile unter verschiedenen individuellen Bedingungen, Swangard. R. **90**, 361
Serumalbumin, seine Denaturierung, Neurath. R. **90**, 112; **91**, 78
— von Pferden, Kohlehydrat- und Lipoidgehalt seiner verschiedenen Fraktionen, Klecczkowski. R. **90**, 360
Sexualstoffe des Seeigels, Hartmann u. a. R. **90**, 225
Sieden. Eine Vorrichtung, um das Stoßen zu vermeiden und das Sieden zu erleichtern, Palkin u. a. R. **90**, 353
Silber auf Kongsberg, Jensen. R. **90**, 354
— metallisches, in übersättigter Lösung, Liesegang. R. **91**, 86
— und seine Legierungen, ihr Anlaufen, Price u. a. R. **90**, 228
Silika-Aerogel, White. R. **90**, 241
Silikate. Hydratation des Trikalziumsilikates, Radczewski u. a. R. **91**, 323
— und Quarz, ihre Löslichkeit, Lucas u. a. R. **90**, 110
Silikatschmelzlösungen, ihr Flüssigkeitsgrad, Endell. R. **90**, 115
Silikose bei der Sandsteingewinnung und -bearbeitung im pfälzischen Buntsandsteingebiet, v. Chossy. R. **90**, 228
— Eine Untersuchung der kristallinen Kieselsäuremineralien in silikotischen Lungen mit der Röntgenmethode, Jephcott u. a. R. **90**, 114
— Identifizierung von Aluminiumoxydhydrat-Filmen. Wichtig bei der Verhütung von Silikose, Germer. R. **91**, 84
— ihre Beurteilung und Verhütung, Lommel. R. **91**, 78
— ihre Verhinderung: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung gewisser nicht-silikatischer Staube und Kieselsäure bei der Entstehung und Entwicklung von Silikose, Naeslund. R. **91**, 84
— Neuzeitliche Putzeinrichtungen im Dienste der Silikosebekämpfung, Geilenkirchen. R. **90**, 228
— Technik bei experimenteller, sowie Wert der Trachealsonde für das Studium der Staubwirkung in der Lunge, Naeslund. R. **91**, 84
— unkomplizierte, ein tödlicher Fall, Riddell u. a. R. **91**, 202
Silizium, Aluminium, Chlor, ihre Bedeutung für höhere Pflanzen, Lipman. R. **91**, 82
— -Bestimmungen, quantitative spektrographische, im Blut, Richter. R. **91**, 199
Sojaeiweiß. Ausfällung aus Wasser und alkalischen Lösungen durch Säuren und durch Elektrodialyse, Smith u. a. R. **91**, 92
Sojamehl s. Mehl
Soldatenernährung und Gemeinschaftsverpflegung, Kittel u. a. B. **90**, 249
Sole und Gele, ihre elektrische Leitfähigkeit in ihren Beziehungen zur Gelstruktur, Taft u. a. R. **90**, 351
Somatoide, orientierte Aufwachsungen, Willems. O. **90**, 298
Spalte, gekreuzte, Theorie der Beobachtungsmethode, Svensson. O. **90**, 141
Spermatozoen von Discoglossus pictus, mikrurgisch untersucht, Staudacher. R. **90**, 357
Sphingomyelin als hochmolekularer Elektrolyt, Bungenberg de Jong, Teunissen-van Zijp und Teunissen. O. **91**, 311
Spinnerzeugnisse. Vergleichende Untersuchung über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Reißfestigkeit und Dehnung der Gespinste, Thiemann. R. **91**, 89
Sprühbrühen, Einfluß verschiedener Stoffe auf Bedeckung und Adhäsion und ihr Einfluß auf die Rückstandsentfernung von Äpfeln, Weber u. a. R. **90**, 124
Sprudelstein, schwarzer und blauer, und Aragonitröhren, Hoffmann. R. **91**, 200
Spurelemente in Düngemitteln, Arbeiten und Patente, Waeser. P. B. **90**, 251; **91**, 97, 207

Stahl, seine Primärkristallisation: Unterkühlbarkeit und Keimbildung im flüssigen Zustand, Bardenheuer u. a. R. **90**, 363
Stärke, Einfluß verschiedener Kationen, organischer und anorganischer Säuren auf ihre Quellung, Katz u. a. R. **90**, 351
— Elektrodialysator, Hixon u. a. R. **90**, 222
— Messungen der Strukturviskosität an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten, Geinitz. O. **90**, 58
— neue Ansichten, Freudenberg u. a. R. **91**, 72
— Pflanzen-Diastase in Beziehung zu Bildung und Struktur von Stärkekörnern, Teller. R. **90**, 226
Stärkederivate, ihre Klassifizierung, Bedeutung der $Ba(OH)_2$-Methode, Caesar u. a. R. **90**, 234
Stärkefilme, ihre Hydrolyse durch polarisierte infrarote Strahlung, Semmens. R. **91**, 319
Stärkelösungen, ihr Verhalten bei extrem hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten, Seck und Fischer. O. **90**, 51
Stärkepasten, ihre Starrheit, Brimhall u. a. R. **90**, 234
Stärkeverflüssigung, Mayer. R. **91**, 202
Statistische Zahlen, graphische Tafeln zu ihrer Beurteilung, Koller. B. **91**, 327
Staub. Die neue Glashüttenverordnung, Kremer. R. **90**, 228
— Fallgeschwindigkeit und Körnungskennlinie von Flugstäuben, Rammler. R. **90**, 228
— Entflammungsversuche mit Braunkohlenstaub-Wolken, Mayer. R. **91**, 203
— Fließvorgang und Druckabfall in Zyklon-Staubsammlern, Shepherd u. a. R. **90**, 241
— Schädlichkeit von Al-Staub bei der Aufnahme durch die Atemwege, Ehrismann. R. **91**, 84
— synthetischer, seine Herstellung, Frieß. R. **90**, 114
Staubbeimengungen der Luft, Verfahren und Geräte für ihre Bestimmung, Grundmann. R. **91**, 322
Staube, Teilchengrößen-Bestimmung, Winkel. R. **91**, 199
— und Rauche im Übermikroskop, Frieß u. a. R. **90**, 114; **91**, 84
Staubexplosionen, ihre Grundlage und Verfahren zu ihrer Untersuchung, Gliwitzky. R. **90**, 114
Staubförmige Massengüter, Anwendung von Druckluft zu seiner Homogenisierung und Förderung, Rosenthal. R. **90**, 228
Staublungen-Erkrankungen in Trockenfarben-Fabriken, Meyer. R. **90**, 228
Staublungen-Frage. R. **90**, 363
Staublungen, ihre Pathologie, di Biasi. R. **90**, 111
Staubschutzleistung von Atemfiltern, neues Verfahren zu ihrer Bewertung, Frieß. R. **90**, 228
Staubwirkung in der Lunge, Wert der Trachealsonde für ihr Studium, Naeslund. R. **91**, 84
Stearatlösungen, ihre Viskosität in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol. O. **90**, 302
Stechmückenbrut, ihre Bekämpfung durch oberflächenaktive Substanzen, Eckstein. R. **91**, 205
Stechmückenlarven, Kapillaritätskonstante als ökologischer Faktor in ihrem Leben, Eckstein. R. **91**, 77
Steinsalz und Sylvin, Bestimmung ihres Heliums, Koczy. R. **90**, 109
Sterne. Die dunkle Materie im Sternsystem, Shapley. R. **91**, 74
Stoffbildung, genetische, ihre Prinzipien: Stoffformung im Gasmedium, Kohlschütter u. a. R. **91**, 84
Stomata-Öffnung und p_H-Erscheinungen, Small u. a. R. **90**, 109
Strahlen. Die fluoreszenzmikroskopische Analyse der α-Strahlenwirkung, Herčik. R. **90**, 226
— Unterschiedliche Wirkung von Ultraviolett- und Röntgenstrahlen auf Eiweißkörper, Heeren u. a. R. **91**, 83
Strahlenbiologie der Bakterien. Experiment und Theorie, Jordan. R. **90**, 113
Strahlungen. Kosmisch-physikalische Störungen der Ionosphäre, Troposphäre und Biosphäre, Düll u. a. R. **90**, 225
Strahlungs-Bioklimatik, Pfleiderer. R. **90**, 354
Strahlungschemie, ihre Bedeutung für die Glaskunde, Freytag. R. **90**, 230
Straßenbau. Mitteilungen der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen (Danzig), Hoeppener. B. **90**, 250
Strömungen im Innern von Flüssigkeiten, ihre optimale Untersuchung, insbesondere mit Hilfe der Kinematographie, Schulze-Pillot. R. **90**, 107
Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Thermodynamik der inneren Reibung, Umstätter. O. **90**, 172
Strukturviskosität, ihre Messung an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten, Geinitz. O. **90**, 58
Sudetendeutsche Bergstadt St. Joachimsthal, radioaktive Einwirkungen, Schneiderhöhn. R. **91**, 75
Sulfitablauge und ihre Verwendungsmöglichkeit, Vierheller. R. **90**, 369
Sulfitzellstoff-Ablauge und ihre Verwertung, Vogel. B. **90**, 379
Suspension homogener ellipsoider Teilchen, ihre elektrische Leitfähigkeit, Thygesen. R. **91**, 72
Suspensionen. Einfluß starker Elektrolyte auf die Viskosität von Quarzsuspensionen, v. Buzágh und Erényi. O. **91**, 279

Tabakmosaikvirus-Protein, seine Diffusion in wässeriger Lösung, Neurath u. a. R. **90**, 221
— seine Kolloidchemie, Lauffer und Stanley. S. R. **91**, 62
Tabakrauch, Wenusch. B. **90**, 250
Talkum-Mineral, Esme. R. **90**, 365
Tarsus, seine Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop. Thorun. R. **90**, 356
Teer und Pech aus der Kohlehydrierung, seine Kennzeichnung. Bestimmung des Unlöslichen, Fein u. a. R. **90**, 366
Teeren der Straßen und die Zunahme des primären Lungenkrebses, angenommene Beziehungen, King u. a. R. **90**, 363
Teig- und Brotstruktur, einige mikrophotographische Studien, Butterworth u. a. R. **91**, 324
Teigprüfung, mechanische, Vergleich zwischen ihrer Empfindlichkeitsgrenze und der Backprobe, Staudt. R. **91**, 204
Teilchengrößen-Bestimmung an Stauben, Winkel. R. **91**, 199
— -Verteilung in Pigmentsuspensionen, Martin. R. **91**, 199
Tektit-Problem, Spencer. R. **91**, 74

Textilhilfsmittel, ihre Chemie, Kolloidchemie und Anwendung, Chwala. B. **90**, 126
— synthetische: Sulfonate höherer Fettsäuren und deren Amide, Mehta u. a. R. **91**, 324
Thermodiffusion, ihre praktische Anwendung im Trennrohr, Clusius u. a. R. **91**, 74
Thermo-Plastika, industrielle, Einfluß der Molekülgröße auf ihre Eigenschaften, Couzens u. a. R. **91**, 205
Thiokole, Proske. R. **90**, 232
Thiokol-Latex, Käliner. R. **90**, 119
Thioplaste, quellbeständige kautschukähnliche neue Werkstoffe, Spielberger. R. **90**, 232
Thiosulfat, seine Standardisierung mittels Kupfer und Kuprisulfat, Foote. R. **90**, 106
Thrombose und Embolie, Aschoff. R. **90**, 227
Thymonukleinsäure, ihre elektrophoretischen Eigenschaften, Stenhagen u. a. R. **90**, 226
Titanoxyd, sein Einfluß auf die Photosensibilisierung, Rao. R. **90**, 351
Tone, Correns. R. **90**, 107
— Gesintertes, schamottereiches, feuerfestes Material, Rybnikow u. a. R. **90**, 115
— keramisch wichtige, Kennzeichnung ihrer mineralogischen Bestandteile, Keppeler u. a. R. **90**, 225
— kolloide, ihre Gel- und Filmbildung, Hauser u. a. R. **90**, 115
Tonerde, ihre Rekristallisation, Ryschkewitsch. R. **91**, 198
Tonerdesole, geschichtete, Schätzung ihrer annähernden Teilchengrößen, Miller. R. **91**, 71
Topochemie, ihre Entwicklung, Kohlschütter u. a. R. **90**, 106
Torf, seine maschinelle Entwässerung nach dem Thanner-Verfahren, Seidl. R. **90**, 240
Toxizität von Kupfernitratlösungen bei Polycelis nigra, White. R. **90**, 109
Treibriemen, ihre kontinuierliche Vulkanisation, Bierer u. a. R. **90**, 232
Trennrohr zur Sonderung der Isotopen, Clusius u. a. R. **91**, 74
Trikalziumsilikat, neue Forschungen, Jander. R. **90**, 229
Trockneradsorption und Trocknungsverzögerung, Bryson. R. **91**, 90
Tröpfchen von Wasser oder wässerigen Lösungen, Rumpf u. a. R. **91**, 71
Tuberkelbazillen, ihre Gerüstsubstanz, Umezu. R. **90**, 359
Tumoren, maligne, ihre Ätiologie, Kögl u. a. R. **90**, 227
Tumorgewebe, chemische Untersuchungen, Belkin u. a. R. **91**, 76

Ultrakurzwellen, ihre spezifischen Wirkungen, Theis. R. **90**, 355
— Physik, Technik u. Anwendung, Hausser. B. **90**, 248
Ultraschallforschung, ihre Grundlagen und Ergebnisse, Hiedemann. B. **90**, 247
Ultraviolette Lichtquanten, ihre biologischen Wirkungen, Jordan. R. **90**, 227
— Strahlung, erzeugt durch Niederdruck-Quecksilberlampen, ihre bakteriziden Wirkungen, Koller. R. **91**, 321
— Strahlung, Primärvorgang bei der Erythemerzeugung, Hamperl u. a. R. **90**, 110
Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse, Svedberg u. a. B. **91**, 325
Ureasewirkung, Knöll u. a. R. **91**, 73

Vanadindioxyd, Deutung seines antiferromagnetischen Umwandlungspunktes, Dreßnandt u. a. R. **91**, 75
Venus-Atmosphäre, ihre photographische Untersuchung. R. **90**, 224
Veraschung. Mikroveraschung lipoidreicher Gewebe nach dem Verfahren von Schultz-Braun, Allara u. a. R. **90**, 125
Verbrennung und Histamin, Wense. R. **91**, 321
Verdampfungswärme und Oberflächenarbeit, Dunken, Klapproth und Wolf. O. **91**, 232
Vererbung. Die Feinstruktur von Eiweißstoffen des Organismus als Ausdruck seiner ererbten Gesamtkörperstruktur, Abderhalden. R. **90**, 110
Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen, Küster. R. **90**, 125
Verfahrenstechnik. B. **90**, 250; **91**, 96
Verpackung von Nahrungsmitteln mittels „Cryo-Vac". R. **90**, 237
Vinylazetat, seine Polymerisation, Cuthbertson u. a. R. **90**, 246
Vira, filtrierbare, neuere Ergebnisse ihrer physikalisch-chemischen Erforschung. Frei. R. **91**, 79
Viren, eine physikalische Theorie ihrer Selbstproduktion, Neugebauer. R. **90**, 112
Virus. Darstellung und Charakterisierung von Aucubamosaik-Virus, Pfankuch u. a. R. **90**, 361
— Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus, Lauffer und Stanley. S. R. **91**, 62
— Eigenschaften des latenten Mosaik-Virus-Proteins, Loring. R. **90**, 111
— Röntgenbestrahlung eines geschwulsterzeugenden, filtrierbaren, Günther u. a. R. **91**, 83
Viruskristalle, hexagonale, ihre Bildung aus Suspensionen des Tabakmosaikvirus in vitro, Kausche. R. **90**, 109; **91**, 201
Virusmoleküle, ihre Selbstverdoppelung. R. **91**, 77
Virusproblem mit Maul- und Klauenseuche als Beispiel, Janssen. R. **91**, 322
Virusprotein, Beziehungen zwischen seiner Aktivität und der H^{+}-Konzentration des Mediums, Kausche. R. **91**, 77
Virusproteine, ihre Vervielfältigung, Stanley. R. **90**, 355
Virussole, pflanzliche, ihre Charakterisierung mit kolloidem Gold, Kausche. R. **90**, 222
Viskose, ihre Reife, Vieweg. R. **90**, 237
Viskoseseide, Aufnahme von Tannin, Hishiyama u. a. R. **90**, 236
Viskosität, ihre Konzentrationsabhängigkeit, Bredée und de Booys. O. **91**, 39
— Messungen der Strukturviskosität an verschiedenartigen Kartoffelstärkeprodukten, Geinitz. O. **90**, 58
— von Quarzsuspensionen unter Einfluß starker Elektrolyte, v. Buzágh und Erényi. O. **91**, 279
— von Stearatlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol, Angelescu und Szasz. O. **90**, 302
Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose, Kanamaru, Takada und Wada. O. **90**, 183
Viskositätsmessung an zähen Flüssigkeiten bei steigenden Temperaturen, neue Untersuchungsmethode, Göhde. R. **91**, 74
Vitamin A, seine wässerig kolloiden Lösungen, Ratschewski. R. **90**, 123
Vulkanisation, kontinuierliche, von Bändern, Bierer u. a. R. **90**, 233
— kontinuierliche, von Treibriemen, Bierer u. a. R. **90**, 232

Wachs. Eigenschaften der auf natürlichem Wege aus dem Rohöl abgesonderten wachsartigen Rückstände, Casimir u. a. R. **90**, 237
Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella unter Wirkung des Alkalisierens, Pirson. R. **90**, 112
Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie, Schiebl. B. **90**, 378
Waschversuche mit Baumwoll- und Leinengewebe, Köhler. R. **90**, 236
Wasser. Ammoniakbeseitigung bei der Wasserbehandlung, Buswell u. a. R. **90**, 368
— Beseitigung des Eisens durch Lignin, Nelson u. a. R. **90**, 369
— Das Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen und deren hydrolytische Spaltung beim Erhitzen, Kolarow. O. **90**, 28
— Das Schäumen von Kesselwasser. Die Art, wie Wasser in den Dampf tritt und Bedingungen, die die Schaumhöhe beeinflussen, Foulk u. a. R. **90**, 368
— Ein ungewöhnliches Fischsterben, Keim. R. **90**, 369
— Entfernung von Kieselsäure durch Natriumaluminat, Lindsay u. a. R. **90**, 369
— Entwässerung organischer Flüssigkeiten mit aktivem Aluminiumoxyd, Derr u. a. R. **90**, 223
— Korrosion und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser, Kooijmans. R. **90**, 239
— sein Verhalten in gewissen heterogenen Systemen, Osterhout u. a. R. **91**, 82
— Wärmeübergangskoeffizienten an Filmen siedenden Wassers in einem vertikalen hohen Rohrverdampfer, Stroebe u. a. R. **90**, 240
— -Weichmacher, die Reaktion von CO_2 mit dem Zeolith, King u. a. R. **90**, 369
Wasseraufnahme durch Scheiben von Kartoffelknollengewebe, Reinders. R. **91**, 81
Wasserdampf, Geschwindigkeit seiner Adsorption aus Luft durch Kieselgel, Ahlberg. R. **90**, 349
Wasserenthärtung durch Kohlenzeolithe, Riley. R. **91**, 325
Wasserhaushalt, maßhafte Beziehungen, Hertel. R. **90**, 356
Wasserpermeabilität der Zellen von Tolypellopsis stelligera, Palva. R. **90**, 109
Wasserstoff, sein naszierender Zustand, Mee. R. **90**, 105
Weizen. Beziehungen zwischen Klebergehalt und Kleberbeschaffenheit im einzelnen Weizenkorn und bei den Weizenrassen, Berliner. R. **90**, 124
— Verteilung von Klebergehalt, Klebereigenschaft und diastatischer Kraft auf die verschiedenen Korngrößen des Weizens, Berliner. R. **90**, 124
— Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zeit bei der Weizenkonditionierung, Berliner. R. **90**, 124
Weizenkorn, Wirkung der Vorbereitung auf seine inneren Eigenschaften, Berliner. R. **90**, 124
Weizenmehl s. Mehl
Wetter. Kosmisch-physikalische Störungen der Ionosphäre, Troposphäre und Biosphäre, Düll u. a. R. **90**, 225
Wirkstoffe und die Auslösung von Entwicklungsvorgängen, Kühn. R. **90**, 225
Wolken. Schauer aus Schichtwolken, Findeisen. R. **91**, 320
Wolle, das Schmälzen, v. Klenck. R. **90**, 236
— ihr Feinbau, Ohara. R. **91**, 324
— ihr Feinbau: Quellungsanalyse der gekräuselten Wolle, Ohara. R. **91**, 89
Wuchsstoff-Frage in der Mikrobiologie, Janke. R. **90**, 355
Wundhormone, interzellulare, aus ultraviolett bestrahlten Zellen, Loofbourow u. a. R. **90**, 111

Xylol als Grundlage für Toluylaldehyd und Phthalsäureanhydrid, Parks u. a. R. **90**, 349

Zähne. Adsorptionsstudien an Schmelz, Dentin und Knochen, Manly u. a. R. **91**, 200
— und Fluor, Harkdt. R. **91**, 81
Zahnpulver, ihre Prüfung, Smith. R. **90**, 238
Zellbestandteile, ihre elektrische Ladung, v. Lehotzky. R. **90**, 357
Zelle. Die Differenzierungserscheinung der Einzelzelle, studiert an Algen und Haaren im Lichte der Mizellehre, Ziegenspeck. R. **90**, 113
— Kationenwirkung auf die lebende Pflanzenzelle, Kersting. R. **90**, 359
Zellen. Hochmolekulare organische Komplexe und ihre Veränderung in pflanzlichen Zellen und Geweben, Lepeschkin. R. **90**, 356
— ihre Tötung durch Röntgenstrahlen, Rudisill. R. **91**, 79
— lebende, in der Teilung, ihre experimentelle Untersuchung, Wada. R. **91**, 321
— lebende, unter Einwirkung von Benzpyren, Mottram. R. **91**, 200
— lebende, von Allium cepa, ihre Mitochondrien und Plastiden, Sorokin. R. **91**, 321
— Mutabilität und physiologischer Zustand, Knapp. R. **91**, 79
— Proliferationsbefördernde Stoffe aus Zellen, die durch ultraviolette Strahlung geschädigt worden sind, Speri Sperti u. a. R. **90**, 111
— Rhythmische Fällungen zelleigener Farbstoffe in Zellmembranen, Küster. R. **90**, 356
— Silbernitrat-Reduktion der Schließzellen und Öffnungszustand der Stomata, Höfler. R. **90**, 359
— und Organismen, aktive Aufnahme von Ionen, Krogh. R. **91**, 78
— Vererzungs-, insbesondere Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen, Küster. R. **90**, 125
— von Suaeda maritima, ihre Salzpermeabilität und Salzresistenz, Höfler u. a. R. **90**, 113
— von Tolypellopsis stelligera, ihre Wasserpermeabilität, Palva. R. **90**, 109
— Wirkung der Zentrifugenbehandlung auf den lebendigen Zellinhalt, Lanz. R. **90**, 357
— Wirkung von Kurzwellen auf Gewebezellen, Haschè. R. **90**, 354
Zellkerne, pflanzliche, mikrurgisch untersucht, Bancher. R. **90**, 359; **91**, 83
Zellmembran, ihre Durchlässigkeit für Blausäure, Heubner u. a. R. **91**, 79, 201
Zellphysiologische Untersuchungen über den Abblühvorgang bei Iris und Gladiolus, Bancher. R. **90**, 109
Zellreizung an Fibroblasten-Kulturen, Heubner u. a. R. **91**, 201
Zellstoff. Bestimmung der Aufsteigegeschwindigkeit von Natriumhydroxydlösungen in Zellstoff, Seiberlich u. a. R. **90**, 365
— Chlorgasbehandlung bei seiner Herstellung, Pomilio. R. **90**, 366

Zellstoff-Pektine, Wurz u. a. R. **90**, 120
— Sulfitzellstoff-Ablauge und ihre Verwertung, Vogel. B. **90**, 379
Zellstoffhaltige landwirtschaftliche Abfallprodukte, Lynch. R. **90**, 234
Zellulose als Isoliermaterial, Kohman. R. **90**, 366
— ihre Konstitution unter besonderer Berücksichtigung hydrolytischer Versuche, Ant-Norinen. R. **90**, 237
— ihre Polymereinheitlichkeit und Polymolekularität, Staudinger. R. **91**, 89
— kristallisierte, Abhängigkeit ihres Lichtbrechungsvermögens von der Temperatur, Frey-Wyssling. R. **91**, 88
— Oxyzellulose, Müller. R. **90**, 234
— Parallelitätserhöhung der Mizelle in natürlicher Zellulose. (Ein höchst orientiertes Zellulosepräparat.) Kubo. R. **90**, 120
— physikalisch-chemische Untersuchungen über die Verteilung ihrer Polymerisationsgrade, Dolmetsch u. a. R. **91**, 89
— Polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorganges isotroper Hydratzellulosefäden: Doppelbrechung in ungequollenem und gequollenem Zustand, Hermans u. a. R. **91**, 89
— Bestimmung ihrer Phosphorsäureviskosität. — Einfluß der Zellulosekonzentration auf den numerischen Wert der „Phosphorsäure-Viskosität, Schmidt-Nielsen u. a. R. **90**, 234
— Die quantitative Interpretation von Festigkeits-Dehnungs-Diagrammen isotroper Zellulosefäden an Hand einer rationellen Theorie über die Beziehung zwischen Orientierungsgrad und Festigkeit, Hermans. R. **91**, 324
— Eine einfache und rasch auszuführende Methode zur quantitativen Trennung von Kunstfasern aus Hydratzellulose und Fasern aus nativer Zellulose Schwertassek. R. **91**, 88, 204
— ihr isoelektrischer Punkt. Adsorption und Quellung, Gawret. R. **91**, 324
— ihr Lichtbrechungsvermögen in Abhängigkeit vom Quellungsgrad, Hermans u. a. R. **91**, 88
— ihre Bildung in der Zellwand, Heß u. a. R. **90**, 226
— ihre fraktionierte Lösung in Kupferoxydammoniak, Kumichel. R. **90**, 236
— und Derivate, ihr elektrokinetisches Potential, Kanamaru und Takada. O. **90**, 315
— und Derivate, ihre lyophilen Eigenschaften, Kanamaru u. a. R. **90**, 236
— unter Einwirkung von Isolierstoffen, Weber. R. **90**, 366
— Vergleich der Festigkeit von abgebauten Naturfasern und Kunstfasern aus Zellulose, Staudinger u. a. R. **90**, 244
Zelluloseabbau, seine Beurteilung, Rath u. a. R. **90**, 236
Zellulosederivate, elektrokinetische Untersuchungen über ihre lyophilen Eigenschaften: Die Viskositätserniedrigung der Nitrozellulose, Kanamaru, Takada und Wada. O. **90**, 183
— neuere Verfahren zu ihrer Darstellung, Steinmann. R. **90**, 236
Zellulosehaltiges Material, Kationenaustausch, Mac Lean u. a. R. **91**, 88
Zellulosen, ihre Reaktion mit Alkalien, Lieser u. a. R. **90**, 236
Zellwand-Material, seine Dehnbarkeit in Indol-3-Essigsäure, Stewart. R. **91**, 82
Zellwand, pflanzliche, ihre Autogenese und ihr chemischer Aufbau, Heß u. a. R. **91**, 78
Zellwolle. Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme bei einigen deutschen Zellwollen, Wannow u. a. R. **90**, 235
— neue Beurteilungen, Eisenhut. R. **90**, 235; **91**, 204
— physikalische und chemische Prüfverfahren, Schieber. R. **90**, 235; **91**, 204
— Prüfung ihrer Qualität unter besonderer Berücksichtigung der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung der physikalischen Eigenschaften, Stoll u. a. R. **90**, 236
— und Kunstseide-Taschenbuch. B. **90**, 379
— zwei neue Untersuchungsverfahren, Koch. R. **90**, 105
— ihr Verhalten beim Waschen, Elöd u. a. R. **91**, 88
Zement. Behandlung des beim Altern verschlechterten Portlandzements, Skramtajew. R. **90**, 117
— Beständigkeit von Quarz-Portlandzement gegenüber der Wirkung von Sulfatlösungen, Kind. R. **90**, 115
— Eigenartige Magnesiazemente mit Hydroxydgelen, Vournazos. R. **91**, 323
— Einfluß verschiedener chemischer Verbindungen auf die Abbindungsgeschwindigkeit und mechanische Festigkeit von Tamponagezement, Shurawlew u. a. R. **90**, 115
Zementlösungen, Untersuchung ihrer Eigenschaften nach der Methode der Kapillaraufsaugung, Pschenitzyn u. a. R. **90**, 115
Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie, Ostwald und Mischke. O. **90**, 17, 77, 205
Zink, seine direkte Oxydation, Vernon u. a. R. **91**, 85
Zinkblende, natürliche luminiszierende, Riehl. R. **90**, 224
Zinksulfidphosphore, ihre Schwärzung, Gordon u. a. R. **90**, 118
Zinn als Packmaterial, Beschränkungen. Allotrope Transformationen, Hanson u. a. R. **90**, 229
Zirkone niedriger Dichte, Lietz. R. **91**, 75
— spezifisch leichte, Bauer. R. **90**, 109
Zucker. Die Vorgänge bei der Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen, Janacek. S. R. **90**, 341
— gekörnter, Bestimmung von Farbe und Trübegehalt, Nees. R. **90**, 107
— Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie, Schiebl. B. **90**, 378
Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormer Konstitution, Heidt. R. **90**, 357

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der April-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch J. Harms und H. Erbring:

Pfeiffer, Dr. Oskar, Sächsische Zellwolle A. G., Plauen/Vogtl.

Tagesnachrichten

Basel. Prof. Dr. H. Mark, ehemals Wien, derzeit im wissenschaftlichen Laboratorium einer Papierfabrik in Kanada, wurde zum Ordinarius für Anorganische Chemie als Nachfolger von Prof. Fichter an die Universität Basel berufen.

Berlin. Staatsminister Exzellenz Dr. Dr. h. c. Friedrich Schmidt-Ott vollendete am 4. Juni sein 80. Lebensjahr. Die Entstehung der „Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft" und die Gründung der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft" (heute „Deutsche Forschungsgemeinschaft") ist mit seinem Namen untrennbar verbunden.

Die Normann-Gedenkmünze wurde 1939 von der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung in zwei Klassen gestiftet und erstmals verliehen, und zwar die Forschergedenkmünze an Prof. K. H. Bauer, Leipzig, die Förderergedenkmünze an den Reichsbeauftragten für industrielle Fettversorgung, J. Rietdorf, Berlin.

Dr. R. Berthold wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung an der Technischen Hochschule übertragen.

Dr. phil. Horst Böhme wurde zum Dozenten für das Fach Chemie ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Breslau. Prof. Dr. H. Biltz, früher Ordinarius und Direktor des Chemischen Instituts der Universität (1911—1933), feierte am 26. Mai seinen 75. Geburtstag.

Dipl.-Ing. Heinrich Paus, Königshütte, wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule die Kokereikunde in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Brünn. Prof. Dr. Karl Scharrer, Gießen, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für Agrikulturchemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Danzig. Prof. Dr. W. Klemm, Ordinarius für Anorganische Chemie an der Technischen Hochschule, wurde zum Mitglied der Kaiserl. Leopoldin.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt, in Anerkennung seiner hervorragenden Forschungen auf zahlreichen Gebieten der Chemie und insbesondere der Magnetochemie.

Erlangen. Dr. med. et phil. F. May, Dozent für Physiologie und physiologische Chemie in der Medizinischen Fakultät der Universität Erlangen, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Frankfurt a. M. Preisausschreiben der Max-Buchner-Forschungsstiftung. Der Einreichungstermin für die Lösungen der ersten Preisausschreiben der Max-Buchner-Forschungsstiftung: 1. Preisausschreiben in Höhe von RM 1000 zur Verbesserung der Reinigungsmittel und -verfahren für Aluminiumgeräte in der chemischen Technik. — 2. Preisausschreiben in Höhe von RM 3000 zur Schaffung von für die Technik geeigneten Dispersoid-Analysen-Methoden, läuft am 1. Oktober 1940 ab. Teilnahmebedingungen und nähere Auskünfte: Max-Buchner-Forschungsstiftung, Frankfurt a. M., Dechema-Haus, Bismarckallee 25.

Heidelberg. Prof. Dr. Adolf E. Mayer-Gmelin, besonders bekannt durch sein fünfbändiges „Lehrbuch der Agrikulturchemie", feierte vor einiger Zeit sein 75jähriges Doktorjubiläum.

Hohenheim. Dr. agr. habil. Otto Siegel erhielt die Dozentur für Pflanzenernährung und Bodenbiologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule.

Jena. Dr. phil. habil. Paul Schachtschabel wurde zum Dozenten für Agrikulturchemie ernannt.

Leipzig. Dr. phil. nat. habil. Th. Förster in der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie ernannt.

München. Dr.-Ing. habil. Friedrich Kneule wurde zum Dozenten für chemischen Apparatebau, Wärmetechnik und Technologie der Kraftstoffe an der Technischen Hochschule ernannt.

Rostock. Dr. Richard Stoermer, emer. o. Prof. der Organischen Chemie, starb am 27. Mai im Alter von 70 Jahren.

Stuttgart. Dozent Dr. Ing. Franz Wilhelm Meier wurde zum Dozenten neuer Ordnung für Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Wien. Privatdozent Dr. phil. Alfred Wogrinz wurde zum Dozenten für Technische Chemie ernannt.

Immersions-Ultramikroskop

nach R. Zsigmondy (Fa. Winkel, Göttingen), gut erhalten, **zu verkaufen.** Anfragen an Langerfeldt, Frankfurt a. M., Hans-Handwerk-Straße 4.

JENAer GLAS

Ubbelohde-Viskosimeter

mit hängendem Kugelniveau

ein neues Kapillar-Viskosimeter

Sehr einfache Handhabung

Hohe Meßgenauigkeit (± 0,1%)

SCHOTT & GEN. JENA

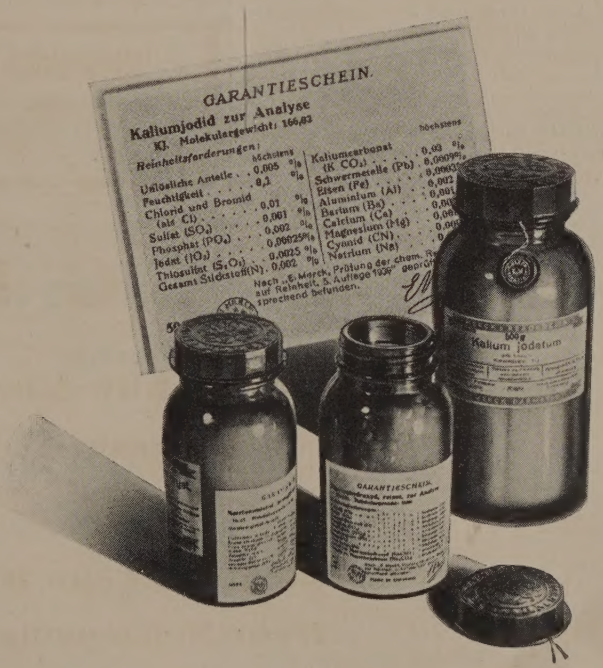
Verlangen Sie Druckschrift 5817 und ausführliche Beschreibung 5818 vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Im Jahre 1888

stellte Dr. Krauch im Auftrag der Firma Merck auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Angewandte Chemie in Hannover den Antrag auf Einführung bestimmter Reinheitsgarantien für Reagenzien. Noch im gleichen Jahre veröffentlichte er die ersten Vorschriften hierzu in der Schrift „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit". Zugleich **führte die Firma Merck als erste nach diesen Vorschriften geprüfte garantiert reine Reagenzien ein.**

Reagenzien „Merck" sind weltbekannt durch ihre Zuverlässigkeit.



E. MERCK • DARMSTADT

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 „SCIENTIA" 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini
Generalsekretär: Dokt. Paolo Bonetti

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** *(Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.)*

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei „SCIENTIA" Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

Soeben erschien:

Physiologisches Praktikum

Teil I:

Physiologisch-Chemisches Praktikum

Von

Geh.Med.-Rat Prof. Dr. E. Abderhalden

Direktor des Physiolog. Universitäts-Institutes Halle a. S.

4., völlig neu bearbeitete Auflage

VIII, 88 Seiten, 70 Abb. (1940). Kart. RM 3.—

Von dem bereits in mehreren Auflagen erschienen und bewährten „Physiologischen Praktikum" wird nunmehr, nachdem die letzte Auflage vergriffen ist, eine völlig neu bearbeitete Neuauflage in zwei Teilen erscheinen, zunächst in einem physiologisch-chemischen und späterhin einem allgemein physiologischen Teil.
Das „Physiologisch-Chemische Praktikum" vermittelt, den Forderungen der Zeit Rechnung tragend, die Kenntnis aller grundlegenden Verfahren, die ohne größeren Zeitaufwand und ohne spezielleres Wissen durchgeführt werden können, auf denen aber ohne weiteres aufgebaut werden kann, wenn sich die Notwendigkeit ergibt, neue Verfahren anzuwenden. Entstanden aus langjährigen Erfahrungen des Hochschulunterrichtes, setzt dieser Arbeitsplan den Studierenden in die Lage, die wichtigsten anorganischen und organischen Verbindungen selbständig zu erkennen, Gemische zu trennen sowie quantitative Bestimmungen mit großer Genauigkeit durchzuführen. Ferner werden präparative Arbeiten mit dem Ziel ausgeführt, tieferen Einblick in chemisches Arbeiten und die dabei anzuwendende Apparatur zu vermitteln. Dabei sind Verfahren gewählt, die zugleich Verständnis für bestimmte Reaktionen wecken.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Elektrochemisches Praktikum

Von

Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**

ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Dresden, i. R.

Mit einem Begleitwort von

Dr. Dr.-Ing. e. h. **Fritz Foerster** †

Geheimer Hofrat, ord. Professor und Direktor des Anorganisch-chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule, Dresden

5., veränderte Auflage

XVI, 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (1940)
Preis in Leinen gebunden RM 10.—

Dieses bewährte und wohldurchdachte System elektrochemischer Übungen gibt eine Einführung in die Grundanschauungen der neueren physikalischen Chemie und Elektrochemie und zeigt zugleich mit Hilfe von Laboratoriumsaufgaben die Wege zur Anwendung dieser Kenntnisse und zum Experimentieren auf dem Gebiet der Elektrochemie.
Die 5. Auflage ist auf den derzeitigen Stand wissenschaftlicher Forschung und Erkenntnis gebracht und wird allen Ansprüchen, die an ein zeitgemäßes Praktikum zu stellen sind, gerecht. Mit großem pädagogischen Geschick, das schon die früheren Auflagen auszeichnete, hat der Verfasser die einzelnen Abschnitte und Übungsaufgaben umgearbeitet, neugeschrieben, ergänzt und hierbei die stets als besonders instruktiv hervorgehobenen Abbildungen und Schaltskizzen zum erheblichen Teil verbessert und durch neue ersetzt.
In dem „Elektrochemischen Praktikum" von E. Müller wird die bewährte alte Lehrmethode bewahrt, wie sie in Dresden im Elektrochemischen Institut von Fritz Foerster begründet und jahrzehntelang gepflegt wurde.
In der vorliegenden Neubearbeitung wird dieses Praktikum wie bisher seinen Platz in den chemischen, physikalischen oder physiko-chemischen Instituten und Laboratorien behaupten.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Nitro-Zellstoff

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H. LEIPZIG C 1

Geräte für Filtration und Dialyse

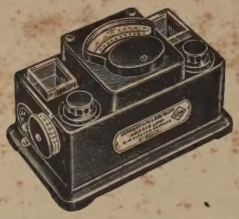
Grand Prix Paris 1937

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Einbanddecken

für den **Band 90/91** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: **Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.**

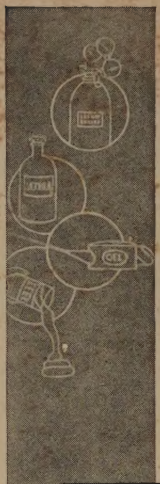
DR. B. LANGE

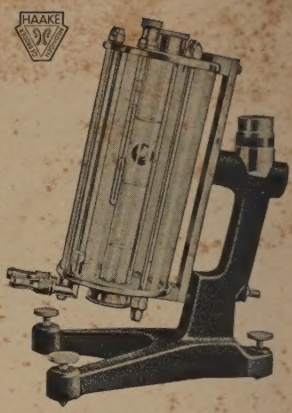
DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88





HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende Absolutzähigkeitsmesser

Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise

MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Filt 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration

Dialyse · Elektrodialyse

Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Registrier- und Diagrammpapiere

in Rollen-, Streifen- und Scheibenform

EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

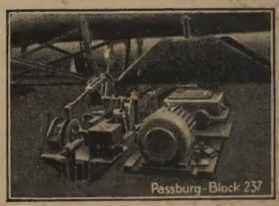
Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Elektrisch angetriebene Kristallisier-Wiege

Diesem Heft liegen 2 Prospekte bei: von der Firma Carl Padberg, Düsseldorf, über „Cepa-Laboratoriums-Zentrifuge Nr. 1"; — von der Firma R. Gann, Stuttgart-S., über „Motor-Emulgor II".